ANNALEN
DER
PHYSIK

GEGRÜNDET 1799 DURCH F. A. C. GREN
UND FORTGEFÜHRT DURCH L. W. GILBERT,
J. C. POGGENDORFF, G. u. E. WIEDEMANN,
P. DRUDE

VIERTE FOLGE

BAND 87
DER GANZEN REIHE 392. BAND

KURATORIUM:
M. PLANCK, E. WARBURG

UNTER MITWIRKUNG
DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT
HERAUSGEGEBEN VON

W. WIEN † UND M. PLANCK

MIT DREIZEHN TAFELN

OBERLIN COLLEGE LIBRARY

1928

LEIPZIG · VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

530.5 X
An7
ser 4. v. 87

WITHDRAWN
OBERLIN COLLEGE
LIBRARY

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig

Inhalt

Vierte Folge. Band 87

Siebzehntes Heft

Seite

Nachruf Wilhelm Wien

1. **Carl Ramsauer und Otto Beeck.** Der Wirkungsquerschnitt von Gasmolekülen gegenüber Alkaliionen von 1—30 Volt Geschwindigkeit 1
2. **Johanna C. Thoden van Velzen.** Erweiterung der Schrödingerschen Theorie der Farbenmetrik 31
3. **H. Bethe.** Theorie der Beugung von Elektronen an Kristallen 55
4. **U. Gerhardt.** Bemerkungen zur interferometrischen Messung im Ultramikroskop sichtbar gemachter Teilchen 130

Redaktionsschluß am 5. Oktober 1928

Achtzehntes Heft

1. **M. J. O. Strutt.** Schwingende Kontinua mit willkürlich verteilter, kleiner Dämpfung 145
2. **M. J. O. Strutt.** Ein Lösungsverfahren für Potentialprobleme 153
3. **Reinhold Viohl.** Messung der Wärmeentwicklung bei der Kondensation von Elektronen in Metallen 176
4. **Hans Sauer.** Die linienhafte Absorption der Chromalaunkristalle. (Hierzu Tafel I.) 197
5. **Frida Oberlies.** Bestimmung der Gitterkonstanten an der Mischkristallreihe KCl–KBr. (Hierzu Tafel II und III.) . . . 238
6. **Rudolf Kollath.** Über die senkrechte Ablenkung langsamer Elektronen an Gasmolekülen 259

Redaktionsschluß am 5. Oktober 1928

Neunzehntes Heft

1. **E. Rupp.** Zur Polarisation des Kanalstrahllichtes in schwachen elektrischen Feldern. II. Das Abklingleuchten von H_β in verschiedenen Feldanordnungen 285

Gen. Calt. Ins

Seite
2. **R. Ladenburg** und **R. Minkowski.** Über die Messung der Lebensdauer angeregter Na-Atome aus der Helligkeit von Na-Flammen und über den Dissoziationsgrad von Natriumsalzen in der Flamme 298
3. **Felix Durau.** Über Adsorption von Gasen an Natriumchlorid und wäßriger Natriumchloridlösung. (Habilitationsschrift) . . 307
4. **Einar Hogner.** Über die Wirbeltheorie des Schraubenpropellers 385
5. **Erik Svenson.** Beiträge zur molekular-statistischen Thermodynamik 424

Redaktionsschluß am 12. Oktober 1928

Zwanzigstes Heft

1. **Joh. Kleiber.** Vom Leuchten des Atoms 461
2. **Fritz Bandow.** Über die Ausbildung der Phosphoreszenzzentren in Calciumsulfid 469
3. **Erich Buchmann.** Über die Auslösung von Sekundärelektronen durch Elektronen von 1—30 Kilovolt 509
4. **Wilhelm Anderson.** Über die Ursache, warum ein elektrisches Elementarquantum nicht in Teile von noch kleineren Ladungen zerfallen kann 536
5. **Henny Cohn.** Einfluß positiver Ionen auf die Elektronen-Raumladung innerhalb eines Zweiplatten-Systems 543
6. **Theodor Sexl.** Über einige Integrale der für die achsensymmetrischen Strömungen in Rohren charakteristischen Differentialgleichung 570
7. **Johannes Port.** Über die Abklingung der Balmerserie. (Hierzu Tafel IV.) 581
8. **Erich Rumpf.** Bemerkungen über eine durch Röntgenstrahlen erregte ultraviolette Luminiszenz des Calciumoxyds und des Calciumsulfids 590
9. **Erich Rumpf.** Über die Gitterkonstanten von Calciumoxyd und Calciumhydroxyd 595

Redaktionsschluß am 12. Oktober 1928

Einundzwanzigstes Heft

1. **Helmuth Kulenkampff.** Untersuchungen der kontinuierlichen Röntgenstrahlung dünner Aluminiumfolien 597
2. **Annelise Schrammen.** Die Struktur der Grundlinie und einiger anderer Linien des Cadmiumspektrums. (Hierzu Taf. V.) 638

Seite

3. **Ludwig Bergmann und Günter Holzlöhner.** Über die Fortpflanzungsgeschwindigkeit elektrischer Wellen an dünnen Drähten von verschiedenem Leitvermögen 653
4. **Otmar Schellenberg.** Die ultravioletten Banden der Erdalkalisulfidphosphore. (Hierzu Tafel VI.) 677
5. **H. Hellmann und H. Zahn.** Nachtrag zu unserer Arbeit: Über Dielektrizitätskonstanten von Elektrolytlösungen . . . 716
6. **H. O. Kneser.** Über die Natur des aktiven Stickstoffs. (Hierzu Tafel VII.) 717

Redaktionsschluß am 1. November 1928

Zweiundzwanzigstes Heft

1. **Joachim Pfaffenberger.** Über den Barkhauseneffekt. (Hierzu Tafel VIII bis X.) 738
2. **H. v. Steinwehr und A. Schulze.** Neubestimmung der internationalen elektrischen Widerstandseinheit. (Hierzu Tafel XI.) 769
3. **Max Steenbeck.** Absolute Intensitätsmessung von Röntgenstrahlen 811
4. **A. Michels und R. O. Gibson.** Isothermenmessungen bei höheren Drucken 850

Redaktionsschluß am 22. November 1928

Dreiundzwanzigstes Heft

1. **Alfons Bühl.** Über den Gaseinfluß auf die elektrische Doppelschicht wäßriger Lösungen 877
2. **J. Stark.** Über den elementaren Vorgang der Emission und Absorption des Lichtes 909
3. **J. Stark.** Weiterer optischer Beitrag zur Erforschung der Atomstruktur des Heliums 927
4. **Richard Gans.** Die Diffusion nicht-kugelförmiger Teilchen 935
5. **Kamillo Kämmerer.** Die Darstellung thermoelektrischer Vorgänge im Temperatur-Entropie-Diagramm 948
6. **Adolf Smekal.** Über die Inversprozesse spontaner strahlungsloser Quantenvorgänge (strahlungslose Zweierstoßbindung) . . 959

Redaktionsschluß am 8. Dezember 1928

Vierundzwanzigstes Heft

Seite

1. **Felix Pollaczek.** Gegenseitige Induktion zwischen Wechselstromfreileitungen von endlicher Länge 965
2. **Chr. Gerthsen.** Die Zerstreuungsgesetze von Kanalstrahlen bei ihrem Durchgang durch feste Körper; eine Bemerkung zu der gleichnamigen Arbeit von **E. Homma** 1000
3. **L. Eckstein.** Der Einfluß von Druck und Fremdgaszusatz auf die Absorption in angeregtem Neon 1003
4. **Artur von Hippel.** Ionisierung durch Elektronenstoß. (Hierzu Tafel XII und XIII.) 1035

Redaktionsschluß am 18. Dezember 1928

Nachweis zu den Figurentafeln

Tafel	I.	**H. Sauer**
„	II u. III.	**F. Oberlies**
„	IV.	**J. Port**
„	V.	**A. Schrammen**
„	VI.	**O. Schellenberg**
„	VII.	**H. O. Kneser**
„	VIII—X.	**J. Pfaffenberger**
„	XI.	**H. v. Steinwehr u. A. Schulze**
„	XII u. XIII.	**A. v. Hippel**

Am 31. August dieses Jahres ist

WILHELM WIEN

völlig unerwartet in München von einer heimtückischen Krankheit hinweggerafft worden. Wie für seine Wissenschaft, so wird auch für diese Annalen sein Hingang einen schweren, lange und tief nachwirkenden Verlust bedeuten. Denn in einem seinen vielfach verzweigten geistigen Interessen entsprechend reich gegliederten Leben entfaltete er, in der klassischen Tradition seines großen Lehrers Helmholtz herangebildet, wie kaum ein anderer der gleichaltrigen Fachgenossen eine gleichmäßig nach der experimentellen und der theoretischen Seite der Physik sich erstreckende, ungemein fruchtbare wissenschaftliche Tätigkeit. Was ihm aber seinen besonderen persönlichen Einfluß im Kreis der Physiker sicherte, war die Vornehmheit und die Stärke seines Charakters, die ihn selbst unter schwierigen Verhältnissen befähigte, seinen Überzeugungen, die er stets warm und beredt zu vertreten wußte, auch nach außen den gehörigen Nachdruck zu geben.

So hat er es auch verstanden, die Annalen der Physik, deren geschäftliche Redaktion er nach dem tragischen Ende von Paul Drude im Juli 1906 übernahm, auf ihrer alten Höhe zu halten und sie insbesondere durch die schweren Zeiten des Krieges und der Geldentwertung mit sicherer Hand hindurchzusteuern. Die Hoffnung, daß er noch lange Jahre diese Tätigkeit werde ausüben können, hat sich nicht erfüllt. Aber das von ihm Geschaffene wird bleiben, und seinen Nachfolgern wird es obliegen, die Arbeit nach Möglichkeit in seinem Geist und in dankbarer Erinnerung an seine Verdienste fortzuführen.

Berlin und Leipzig
September 1928

Redaktion und Verlag
der
Annalen der Physik

1928 № 17

ANNALEN DER PHYSIK

VIERTE FOLGE. BAND 87

---

1. *Der Wirkungsquerschnitt von Gasmolekülen gegenüber Alkaliionen von 1—30 Volt Geschwindigkeit;*

von Carl Ramsauer und Otto Beeck

Inhaltsübersicht: I. Prinzip der Methode. II. Anordnung im einzelnen (Erzeugung der Ionen — Meßeinrichtung — Magnetfeld — Elektrometer, Pumpe, Vakuummeter — Versuchsgase). III. Messung im einzelnen (Ionengeschwindigkeiten — Ionenmengen — Gasdruckfragen). IV. Meßergebnisse (Meßbeispiel — Wirkungsquerschnittskurven). V. Diskussion der Meßergebnisse (Vergleich mit den entsprechenden Ergebnissen an Elektronen — Zur Frage etwaiger Umladungen — Vergleich unserer Ionenradien mit anderweitig ermittelten Ionenradien — Vergleich unserer Gasmolekülradien mit den gaskinetischen Radien — Ionenwirkungsradien und Gasmolekülgröße). Zusammenfassung.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit[1]) ist die experimentelle Festlegung des Wirkungsquerschnitts neutraler Gasmoleküle gegenüber langsamen Alkaliionen. Unsere Versuche entsprechen daher formell den Messungen über den Wirkungsquerschnitt neutraler Gasmoleküle gegenüber langsamen Elektronen und bilden sachlich einen Ausläufer der Kanalstrahlphysik nach kleinsten Geschwindigkeiten hin. Zu der viel behandelten Frage der Alkaliionengröße liefern sie insofern einen neuartigen Beitrag, als der Wirkungsradius des Ions gegenüber einem neutralen Partner bestimmt wird und als die Untersuchung im gasförmigen Zustand erfolgt.

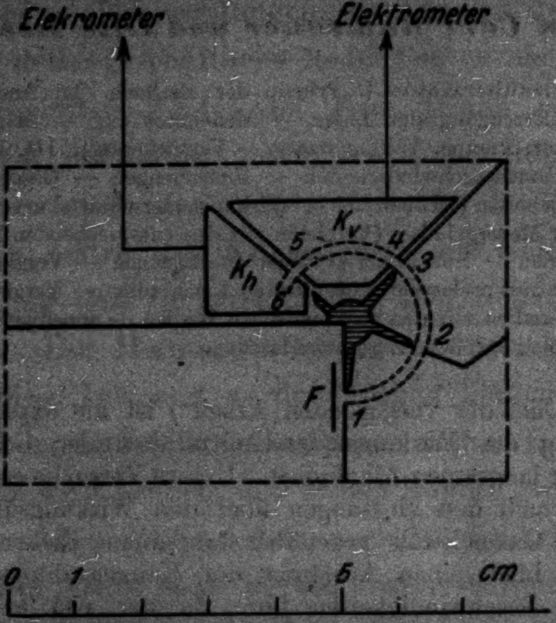
I. Prinzip der Methode

Die Meßeinrichtung entspricht im wesentlichen der magnetischen Meßanordnung, wie sie der eine von uns bei seinen Elektronenuntersuchungen benutzt hat.[2]) In Fig. 1 ist *F* die noch näher zu besprechende Ionenquelle. Die von ihr emittierten Ionen werden durch ein elektrisches Feld, z. B. 4 Volt, beschleunigt und auf dem punktiert gezeichneten Kreis durch ein kräftiges, senkrecht zur Zeichenebene stehendes Magnetfeld herumgeführt. Gemessen werden im ganzen 4 Werte, nämlich die beiden Elektrizitätsmengen i_1, J_1, welche bei einem kleineren Gasdruck p_1, und die beiden Elektrizitätsmengen i_2, J_2, welche

---

[1]) Im Auszug vorgetragen auf dem IV. Deutschen Physikertag. Phys. Ztschr. **28**, S. 858—64. 1927.

[2]) C. Ramsauer, Über den Wirkungsquerschnitt der Gasmoleküle gegenüber langsamen Elektronen (I. Fortsetzung). Ann. d. Phys. **66**, S. 546. 1921.



Meßanordnung. Weg w von F bis zum Eingang von K_v, Weg W von F bis zum Eingang von K_h

Fig. 1

bei einem größeren Gasdruck p_2, nach Durchlaufung des kleineren oder größeren Weges w bzw. W bis zum Eingang des vorderen und des hinteren Käfigs (K_v bzw. K_h) gelangen, also entweder in beiden Käfigen zusammen oder nur in dem hinteren Käfig gemessen werden. Daraus läßt sich dann in bekannter Weise die Beeinflussung der Ionen durch die Gasmoleküle längs des Kreisbogens $W - w$ im vorderen Käfig bestimmen und der wirksame Querschnitt des betreffenden Gases gegenüber den betreffenden Alkaliionen berechnen[1]), während die zugehörige Geschwindigkeit durch das benutzte magnetische Feld gegeben ist. Es ist q, d. h. die wirksame Querschnittssumme aller Moleküle für 1 ccm und 1 mm Druck bei 0° C, in cm² gegeben durch die Gleichung:

---

[1]) C. Ramsauer, Über den Wirkungsquerschnitt der Gasmoleküle gegenüber langsamen Elektronen. Ann. d. Phys. **64**, S. 522. 1921.

$$q = \frac{1}{(p_2 - p_1)(W - w)} \log \operatorname{nat} \left(\frac{J_1}{i_1} : \frac{J_2}{i_2} \right). \tag{1}$$

Dieses q entspricht dem gesamten Querschnitt der Moleküle, welcher in *irgendeiner Weise* das Ion aus der Kreisbahn ausschaltet, sei es durch Absorption oder durch Ablenkung oder durch Geschwindigkeitsverlust oder endlich durch Umladung.

Dabei muß aber betont werden, daß Ablenkung und Geschwindigkeitsverlust nur bei unendlich schmalen Spalten durch die Messung voll erfaßt werden, so daß also bei endlichen Spalten der Wirkungsquerschnitt immer zu klein ausfällt. Die Größe dieses Fehlers läßt sich nicht angeben, solange nicht die Einzelwirkungen näher bekannt sind. Ionen unterhalb eines gewissen mittleren Ablenkungswinkels bleiben ohne Einfluß auf die Berechnung von q. Bei den von uns benutzten Dimensionen ergibt sich dieser Winkel im Mittel zu etwa 6°, wobei es sich aber nur um eine rohe, mehr oder minder willkürliche Schätzung handelt.

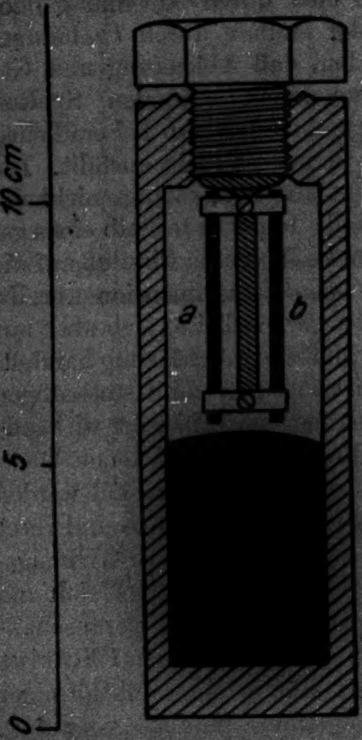
Im Gegensatz zu den Wirkungsquerschnittsmessungen gegenüber den punktförmigen Elektronen spielt hier der wirkende Querschnitt des Ions die gleiche Rolle wie der wirkende Querschnitt des Gasmoleküls. Das Ion und das Gasmolekül werden sich also nur dann nicht beeinflussen, wenn der Abstand ihrer Mittelpunkte mindestens gleich der Summe der Wirkungsradien ist. Die mathematischen Verhältnisse lassen sich am besten nach Analogie der kinetischen Gastheorie veranschaulichen, wo zur Vereinfachung der Rechnung nach Clausius bekanntlich so verfahren wird, als stände ein punktförmiger Partner einem Partner von doppeltem Radius gegenüber. Ebenso können wir in unserem Falle das Ion als punktförmig einem Partner gegenübergestellt denken, dessen Radius gleich der Summe der Radien des Gasmoleküls und des Ions ist. Der Querschnitt dieses Partners ist dann der gegenseitige Wirkungsquerschnitt. Bezeichnet man mit r_m und r_i die Wirkungsradien des Moleküls bzw. des Ions und mit n die Anzahl der Moleküle in ccm bei 1 mm Druck und 0° C, so besteht die Beziehung

$$\frac{q}{n} = (r_m + r_i)^2 \pi . \tag{2}$$

Gemessen wird unmittelbar das *q* nach Formel (1), die Summe der Wirkungsradien läßt sich dann nach Formel (2) berechnen, aber nur als Ganzes, also ohne daß die Einzelsummanden für sich bestimmt oder auch nur als selbständige Größen gedacht werden können.[1])

II. Anordnung im einzelnen

Erzeugung der Ionen. — Zur Erzeugung der Ionen dient ein mit Alkaliamalgam durchtränkter, elektrisch geglühter Platin- oder Platin-Iridiumstreifen von 2 mm Breite und $^1/_{100}$ mm Dicke. Die Herstellung geschah folgendermaßen: In der unteren Hälfte einer kleinen Stahlbombe, deren Größe sich aus Fig. 2 ergibt, befindet sich eine Legierung von Quecksilber und Alkalimetall. Bei den billigeren Alkalien wurde die Legierung so gewählt, daß sie der eutektischen Mischung entsprach und damit den niedrigsten Erstarrungspunkt des Gemisches hatte.[2]) Dagegen enthielten die Amalgame des Cäsiums und Rubidiums nur einige Zehntel Gewichtsprozente Alkalimetall. In der oberen Hälfte der kleinen Bombe sind zwei Streifen Platin *a*, *b* montiert. Diese Bombe wird in einem Blei-Zinnbade auf etwa 330° C erhitzt und dann eine kurze Zeit, meistens 20 Sek., umgedreht, so daß die Platinstreifen von dem heißen Amalgam umspült werden. Die Zeit war so gewählt, daß die Platinstreifen einerseits möglichst viel Amalgam aufnahmen, andererseits nicht zu brüchig wurden.



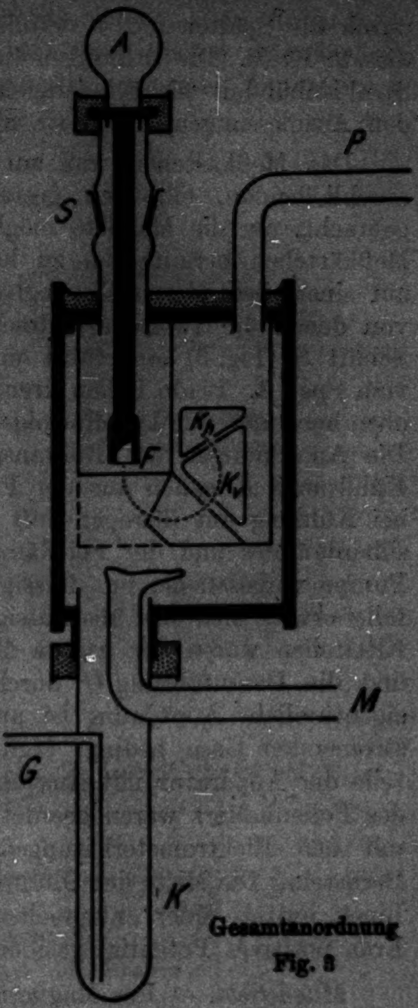
Vorrichtung zur Amalgamierung
Fig. 2

---

[1]) Vgl. in dieser Beziehung auch die Erörterungen auf S. 23.

[2]) Vgl. Landolt-Börnstein: Tabellen. 5. Auflage. 1. Bd. 1923. S. 525.

Meßeinrichtung. — Das Meßkästchen, dessen Gesamtausdehnungen und Einzelteile sich aus Fig. 1 ergeben, ist aus sauber geschmirgeltem Messingblech hergestellt. Besondere Sorgfalt ist darauf verwandt worden, bei Zusammensetzung die Einzelteile nicht mit den Fingern zu berühren. Der mittlere Radius der Kreisbahn war 1,35 cm. Die Länge des bei der Messung in Betracht kommenden Bogens im vorderen Käfig ($W-w$) betrug 2,06 cm, die Spaltbreite 0,15 cm und die Spalthöhe 0,8 cm. Das vorderste von den Ionen zu durchlaufende Fach zwischen den Spalten 1 und 2 war nach außen hin nur durch ein Gitter von dünnen Drähten statisch geschützt, wodurch störende Reflexionen und Raumladungen an dieser Stelle vermieden wurden. Bevor die Ionen in den vorderen Meßkäfig gelangen, ist ihre Kreisbahn



Gesamtanordnung
Fig. 3

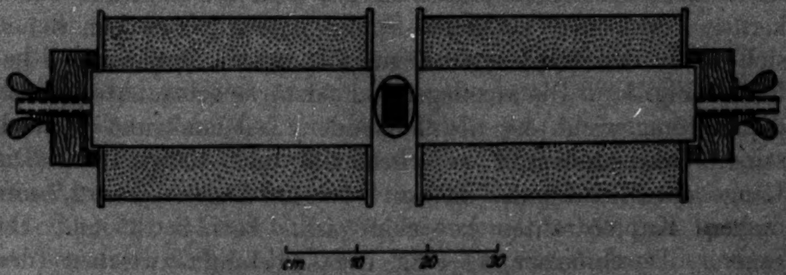


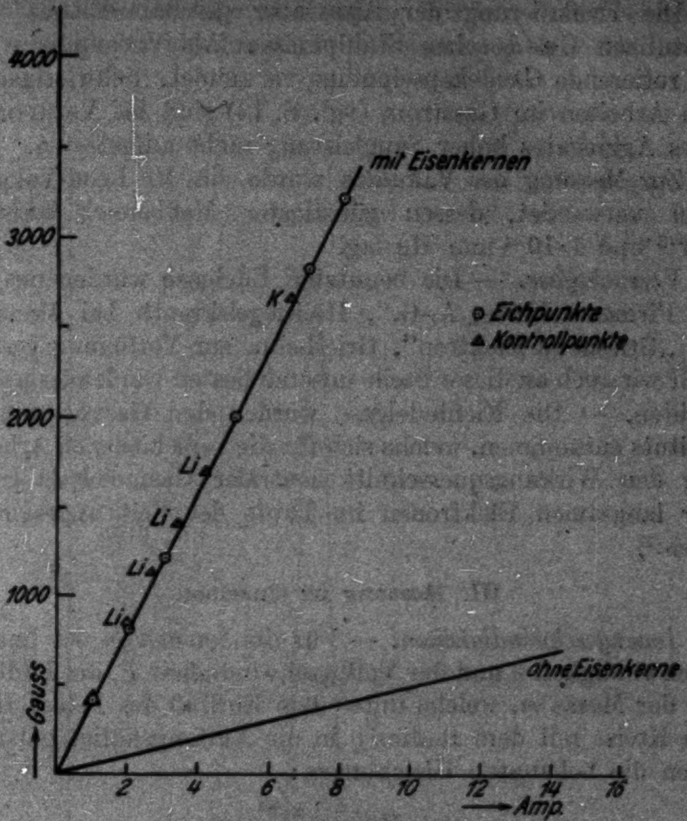
Fig. 3a. Anordnung der Magnetspulen

durch die Spalten 1, 2, 3 definiert. Spalt 5 liegt ebenfalls auf diesem Kreis. Die Öffnungen 4 und 6, die zur Definition des Strahlenbündels nicht beitragen sollen, sind etwas größer in den Ausmessungen, damit sie nicht störend wirken.

Das Meßkästchen war zur Evakuierung in einem enganschließenden, elliptisch gestalteten Kupferzylinder untergebracht, um die Magnete möglichst nahe an das eigentliche Meßkästchen heranführen zu können (Fig. 3a). Die beiden, auf einem besonderen Messinghalter montierten Glühfolien *F*, von denen die zweite als Reserve dient, wurden durch den Schliff *S* (Fig. 3) eingeführt und befanden sich etwa 2 mm vom Spalt 1. Beide Folien kreuzten den Spalt und waren von oben her durch den kugelförmigen Glasansatz *A* zu beobachten. Die Anordnungen des Rohransatzes *P* zur Pumpe und des Kühlrohres *K* gehen aus der Fig. 3 hervor. Letzteres diente bei Kühlung mit flüssiger Luft zur Kondensation des Quecksilberdampfes und der Fettdämpfe. Eine in der Leitung zur Pumpe vorgesehene, mit flüssiger Luft gekühlte Quecksilberfalle erwies sich als überflüssig. Zur Vermeidung unnötiger Kittstellen waren der Ansatz *M* zum Mc Leod-Vakuummeter und die Gaszuführung *G* durch das Kühlrohr geführt. Die eigentümliche Anordnung ist außerdem durch das Messen im strömenden Gase bedingt (vgl. S. 13). — Sämtliche Metallteile der Apparatur mit Ausnahme der beiden Meßkäfige und des Folienhalters waren geerdet. Die Isolation der Meßkäfige mit den Elektrometerleitungen geschah, wie üblich, durch Bernstein. Die Mitte der Glühfolie war zur Beschleunigung der Ionen mittels einer entsprechenden Schaltung auf ein gegen Erde positives Potential geladen.

Magnetfeld. — Das Magnetfeld, das in Figg. 1 und 3 senkrecht zur Zeichenebene zu denken ist, wird von zwei mit Eisenkernen versehenen koaxialen Spulen erzeugt, zwischen denen sich das in den Kupfermantel eingeschlossene Meßkästchen befindet (Fig. 3a). Die anzulegende Feldstärke schwankte je nach dem Atomgewicht des abzulenkenden Teilchens und je nach seiner Geschwindigkeit zwischen 400 und 4000 Gauss. Die Länge der Einzelspule, die mit etwa 20 Lagen eines 2,2 mm dicken Kupferdrahtes bewickelt ist, beträgt 35 cm, ihr innerer Durchmesser 11 cm, der Abstand zwischen den Polen 6,3 cm.

H wurde als Funktion der Stromstärke J in Amp. nach bekannter Methode für die kernfreien Spulen gefunden zu 49,5 Gauss/Amp., für die Spulen mit eingesetzten Einsenkernen



Magnetfeldeichung
Fig. 4

entsprechend der Kurve ⊙⊙ in Fig. 4 (über die Kontrollpunkte △△ in der Figur vgl. S. 11).

Elektrometer, *Pumpe*, *Vakuummeter*. — Bei der Wahl der Elektrometer mußte nicht nur auf gute Empfindlichkeit, sondern vor allem auf die Möglichkeit zu raschem Arbeiten gesehen werden. Beide Eigenschaften vereinigten in bester Weise zwei Saitenelektrometer nach Lutz-Edelmann mit Quarzbügel; bei einer Hilfsspannung von 2 × 150 Volt betrug die benutzte Empfindlichkeit 200—300 Skt./Volt. Bei den Messungen wurde auf strenge Proportionalität der Ausschläge als Funktion der Aufladung gesehen, was sich für jede gewünschte Empfindlichkeit durch Anpassung der Backenstellung an die Fadenspannung erreichen läßt.

Die Evakuierung der Apparatur geschah mittels einer dreistufigen Gaedeschen Stahlpumpe. Als Vorpumpe wurde eine rotierende Gaedekapselpumpe verwendet. Schwierigkeiten beim Arbeiten im Gasstrom (vgl. S. 13) sind bei Verwendung dieses Aggregates hoher Saugleistung nicht aufgetreten.

Zur Messung des Vakuums wurde ein Mc Leod-Vakuummeter verwendet, dessen günstigster Meßbereich zwischen $3 \cdot 10^{-3}$ und $1 \cdot 10^{-4}$ mm Hg lag.

Versuchsgase. — Die benutzten Edelgase wurden uns von den Firmen „Linde, A.-G.“, Höllriegelskreuth bei München, und „Griesheim Elektron“, Griesheim, zur Verfügung gestellt, wofür wir auch an dieser Stelle unseren besten Dank aussprechen möchten. — Die Nichtedelgase wurden den Gasvorräten des Instituts entnommen, welche sich für die verschiedenen Arbeiten über den Wirkungsquerschnitt neutraler Gasmoleküle gegenüber langsamen Elektronen im Laufe der Zeit angesammelt haben.[1]

III. Messung im einzelnen

Ionengeschwindigkeiten. — Für die Ionen von der linearen Geschwindigkeit v und der Voltgeschwindigkeit P, der Ladung e und der Masse m, welche unter dem Einfluß des Feldes H auf dem Kreise mit dem Radius ϱ in die Auffangekäfige gelangen, gelten die bekannten Gleichungen:

$$H e v = \frac{m v^2}{\varrho}, \tag{3}$$

$$\frac{m}{2} v^2 = e \cdot P \cdot 10^8 . \tag{4}$$

Aus (3) und (4) kann die Voltgeschwindigkeit oder, was wir zunächst wegen der Proportionalität mit H vorziehen, die Geschwindigkeit in $\sqrt{\text{Volt}}$ gefunden werden nach der Gleichung:

$$P = \tfrac{1}{2} \varrho^2 H^2 \frac{e}{m} \cdot 10^{-8}, \tag{5}$$

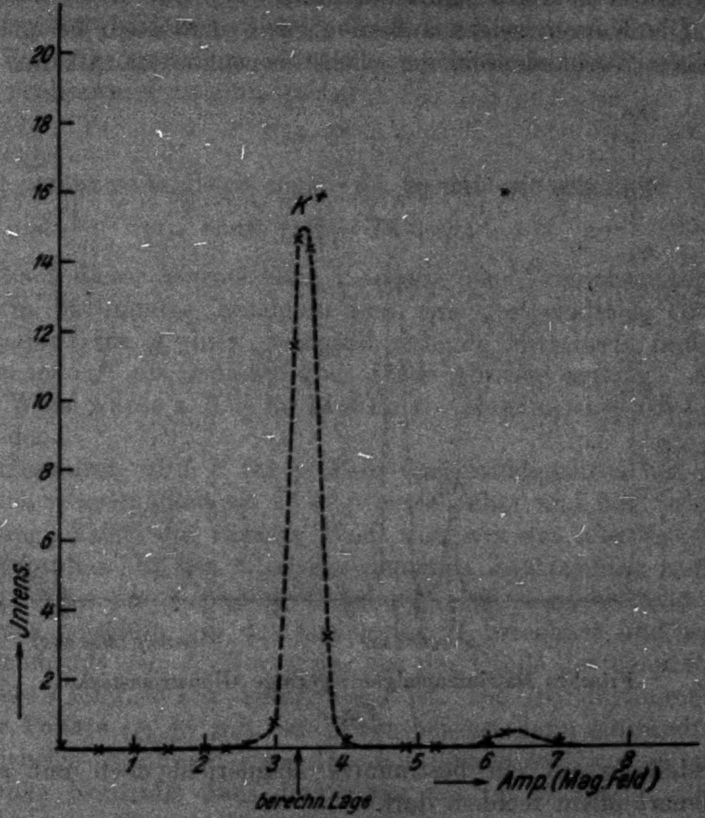
wenn man H und ϱ mißt und e/m entsprechend den benutzten Elementen wählt.

---

[1] Vgl. u. a. E. Brüche, Ann. d. Phys. 83, S. 1079. 1927.

Die richtige Wahl von e/m kann geprüft werden, wenn man P zunächst als annähernd gleich der benutzten Beschleunigungsspannung P' einsetzt.

Als Beispiel für eine solche Prüfung seien einige Geschwindigkeitsverteilungskurven wiedergegeben, wie man sie erhält, wenn man bei gegebener Beschleunigungsspannung und Glühstromstärke das Magnetfeld allmählich steigert.



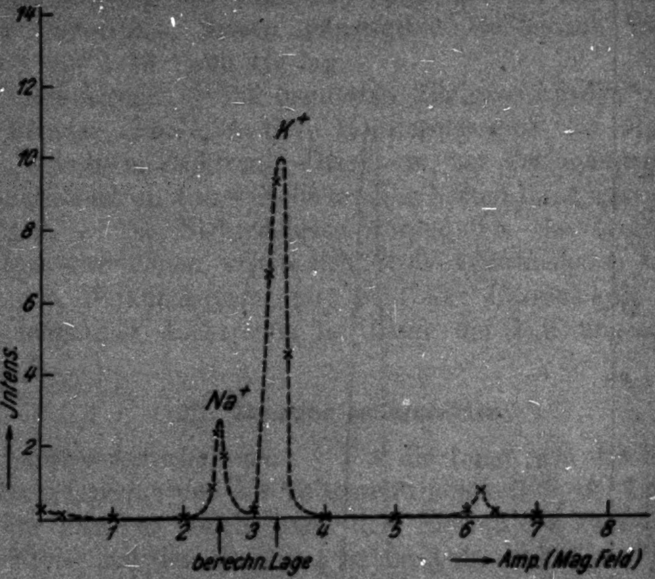
Kaliumamalgam

Fig. 5

Die Kurve (Fig. 5) zeigt, daß wir es bei dem hohen Maximum mit einfachen positiv geladenen Kaliumionen zu tun haben, und daß unsere Messungen an der Stelle des K^+-Maximums durch die Beimengungen, welche sich in dem zweiten niedrigeren Maximum zeigen, nicht gestört werden.

In Fig. 6 haben wir ein Na^+-Maximum und daneben ein noch höheres K^+-Maximum, welch letzteres durch geringe Beimengungen zum Natrium bedingt ist und hier nur deshalb so übertrieben stark hervortritt, weil die Glühtemperatur für Na^+ noch zu niedrig ist; bei steigender Glühtemperatur tritt das K^+ bald hinter dem Na^+ ganz zurück.[1])

Die Kurven zeigen außerdem, daß man auch bei gleichzeitigem Vorhandensein der nächst benachbarten Alkalien bei



Frisches Natriumamalgam; geringe Glühstromstärke
Fig. 6

Einstellung auf ein bestimmtes Magnetfeld doch mit *einer* Ionenart allein rechnen darf.

---

[1]) Die fünf Alkalien zeigten beim Glühen ein typisches Verhalten: Während bei Li der Anfang der Emission erst bei heller Weißglut einsetzt, wurde beim Übergang zu höheren Atomnummern die für die Emission erforderliche Temperatur immer niedriger, so daß bei Cs die Emission schon kurz vor Beginn der Rotglut auftrat. Ebenso wuchs auch die Intensität der Emission mit der Atomnummer des Alkaliions stark an. Die Schwierigkeiten waren infolgedessen bei den Alkalien Li und Na am größten. Hier mußte zur Erlangung der erforderlichen Intensität die Glühstromstärke derartig schnell gesteigert werden, daß die Folien schon nach wenigen Einzelmessungen durchbrannten.

Diese Folgerungen sind dadurch etwas getrübt, daß die wahre Voltgeschwindigkeit, welche wir bei Berechnung des betreffenden Kurvenmaximums kennen müssen, nur roh mit der angelegten Beschleunigungsspannung P' übereinstimmt. Wir mußten daher einen Weg suchen, um P aus P' genauer bestimmen zu können. P und P' unterscheiden sich um die Zusatzgeschwindigkeit p, welche sich aus Eigengeschwindigkeit der Emission und dem Kontaktpotential zwischen Glühfolie und Schlitzwand zusammensetzt:

$$P = P' + p\,, \tag{6}$$

P ist andererseits gleich const $\cdot J^2$, so daß wir erhalten:

$$\mathrm{const} \cdot J^2 = P' + p\,. \tag{7}$$

Nach dieser Formel kann man aus dem Versuchsmaterial für ein bestimmtes Amalgam und eine festgehaltene Glühtemperatur für p einen genügend sicheren Mittelwert finden, indem man P' als Ordinate über J^2 als Abszisse aufträgt. Auf diese Weise wurde z. B. p für Li = Folie — Messing zu + 0,6 Volt gefunden.

Hierdurch wird P für größere Geschwindigkeiten mit genügender Genauigkeit als $P' + p$ berechenbar und man erhält die Möglichkeit, die richtige Wahl von *e/m mit aller Schärfe* nachzuprüfen. In Fig. 4 ist eine derartige Nachprüfung in der Form vorgenommen, daß aus Gleichung (5) für das betreffende P und das gewählte e/m das zugehörige H berechnet und zum Vergleich mit dem H-Werte, der aus der Größe des benutzten Stromes J folgt, in Fig. 4 eingetragen ist. Die Übereinstimmung dieser Punkte (△ △) mit der Kurve beweist dann einwandfrei die richtige Wahl von e/m. Darüber hinaus erhält man eine wertvolle Kontrolle über die Stärke des im Meßkäfig selbst herrschenden Magnetfeldes.

Ionenmengen. — Die Schwierigkeit liegt hier in der ständigen Variation der Versuchsbedingungen. Die Ionenemission nimmt meist schnell und ziemlich unregelmäßig ab und ebenso verändert sich die Beimengung von fremden Gasen und Dämpfen zum eigentlichen Meßgas mit der Zeit. Die Ausführung einer Wirkungsquerschnittsmessung muß daher auf den Zeitraum weniger Minuten zusammengedrängt und so gestaltet werden, daß wenigstens die Variation der Ionenemission aus den Ergebnissen herausfällt.

Eine solche Messung umfaßt die Aufsuchung der Magnetfelder[1]) für die Maxima der Verteilungskurven für den vorderen und hinteren Käfig und die Bestimmung der vier Elektrizitätsmengen (i_1, J_1; i_2, J_2) an der Stelle des Maximums, welche für den Druck p_1 bzw. p_2 bis zum Eingang der Käfige K_v und K_h, also in beide Käfige zusammen oder nur in den hinteren gelangen. Die Aufsuchung des Maximums wurde durch Verwendung eines passenden Ableitungswiderstandes nach Krüger sehr beschleunigt, indem das fast trägheitslose Fadenelektrometer die Stelle des Maximums bei langsamem Steigen des Magnetfeldes ohne Aufnahme einer Geschwindigkeitsverteilungskurve unmittelbar erkennen läßt. Die Elektrizitätsmengen, welche in K_v und K_h aufgefangen werden, also $i_1 - J_1$ und J_1 sowie $i_2 - J_2$ und J_2 wurden *gleichzeitig* durch je ein Elektrometer an K_v bzw. K_h gemessen (i ist die Elektrizitätsmenge, welche bis zum Eingang von K_v gelangt, also die Summe der Elektrizitätsmengen, welche von den beiden Elektrometern gemessen werden!!). Dies gibt neben der Verringerung der Meßzeit auf die Hälfte die Gewähr, daß eine Emissionsschwankung während der Messung ganz herausfällt, bringt aber einige Unbequemlichkeiten mit sich. Erstens muß man die gegenseitige Influenz der beiden Auffangekäfige berücksichtigen. Dies geschah dadurch, daß man zunächst das Elektrometer für K_v, welches durch die geringe Aufladung von K_h nicht merklich beeinflußt wird, ablas und darauf erdete, so daß dann das K_h-Elektrometer seinen ungefälschten Ausschlag zeigen konnte. Zweitens muß man das Verhältnis der Mengenempfindlichkeiten der beiden Elektrometer, welches sich bei der benutzten hohen Empfindlichkeit dauernd etwas ändert, unter fortwährender Kontrolle halten.

---

[1]) Dieses Magnetfeld kann für beide Käfige etwas verschieden ausfallen, wenn die Lage der Blende 5 (vgl. Fig. 1) nicht genau dem durch die Blenden 1, 2, 3 festgelegten Kreise entspricht, doch gelang es uns, diese Verschiedenheit auf einen unwesentlichen Betrag zu reduzieren. Dies ist praktisch sehr wesentlich, da nur so ein gleichzeitiges Arbeiten mit 2 Elektrometern möglich wird. Eine weitere Schwierigkeit kann entstehen, wenn die Maxima der Verteilungskurven sich bei Gaseinlaß verschieben. Diese Störung trat bei unseren Versuchen nicht auf oder wurde jedenfalls dadurch unschädlich gemacht, daß die Geschwindigkeitsverteilungskurven sich bei Gaseinlaß verbreiterten. Näheres über diese Fragen, welche bei größerer Versuchsgenauigkeit, als sie hier angestrebt wird, eine wesentliche Rolle spielen, vgl. E. Brüche, Ann. d. Phys. 1927. S. 916.

Alles in allem gelang es auf diesem Wege, die Messungen der Ionenmengen so weit zu verbessern, daß von dieser Seite zu befürchtende Ungenauigkeiten neben den sonst vorhandenen unvermeidlichen Fehlerquellen nicht in Betracht kommen.

Gasdruckfragen. — Die Messungen wurden anfangs insofern in der gleichen Weise wie bei der Untersuchung des Wirkungsquerschnitts der Gasmoleküle gegenüber langsamen Elektronen durchgeführt, als der Anfangsdruck $p_1 = 0$ gewählt wurde. Hierbei zeigten sich aber sehr starke Schwankungen, besonders in dem „Vakuum"-Intensitätsverhältnis J_1/i_1, welche durch die unregelmäßige Abgabe von Gasen aus der glühenden Folie hervorgerufen wurden. Wir ersetzten daher das Vakuum durch einen merklichen Gasdruck (p_1) und gingen zum Arbeiten in *strömendem* Gase über, um die von den Glühfolien abgegebenen Verunreinigungen in jedem Augenblick fortzuschwemmen. Das Gas konnte wechselweise aus zwei 500 ccm großen Vorratsgefäßen durch eine enge Kapillare in die Apparatur einströmen. Je nach der inneren Reibung des betreffenden Gases waren die Drucke in den Vorratsgefäßen verschieden zu wählen. Bei Verwendung von Argon z. B. waren bei Drucken von 50 und 75 mm Hg in den Vorratsgefäßen die vom Mc Leod im Meßraum angezeigten Drucke $^{30}/_{10000}$ bzw. $^{60}/_{10000}$ mm Hg. Zur leichteren Veränderung der Drucke in den Vorratsgefäßen konnten diese durch eine unmittelbare Leitung mit der Pumpe und durch eine andere Leitung mit dem Hauptgasvorrat verbunden werden. Nach Durchführung dieser Einrichtungen reduzierten sich die Meßschwankungen auf ein erträgliches Maß.

Die richtige Druckmessung kann noch durch eine Erwärmung des Gases beeinträchtigt werden. Eine Einwirkung der Glühfolie war kaum zu befürchten, da die Folie immer in größeren Zeitabständen nur wenige Sekunden geglüht wurde, und da ihre Strahlung, die bei der Art der Montierung in erster Linie in Betracht kommt, von dem wirkenden Weg ($W - w$) im Innern des vorderen Käfigs durch zwei Messingwände getrennt ist. Sie hätte sich durch einen Gang der Werte mit wachsender Meßzeit bemerkbar machen müssen, was aber nicht beobachtet worden ist. Dagegen machte sich die Erwärmung des ganzen Kupferzylinders durch die Nähe der Magnetspulen, welche zum

Teil stark belastet werden mußten, anfangs störend bemerkbar. Diese Fehlerquelle ließ sich aber leicht durch die Betätigung eines Ventilators beseitigen.

Die Messung des Druckes im strömenden Gase mittels eines in die Nähe des Meßkäfigs geführten, mit dem Mc Leod verbundenen Rohres erschien bei der Langsamkeit der Strömung und bei der Kleinheit der benutzten Drucke unbedenklich. Wir hielten eine direkte Prüfung dieser Methoden aber doch für wünschenswert. Zu diesem Zwecke kehrten wir die Richtung der Beschleunigungsspannung und den Sinn des Magnetfeldes um und versuchten mittels der emittierten *Elektronen* die bekannte Wirkungsquerschnittskurve des Argons zu reproduzieren. Die gefundenen Werte zeigten gute Konstanz, lagen aber im Mittel etwa 6 Proz. höher als die Originalkurven. Ein bestimmter Grund für dieses Höherliegen konnte nicht gefunden werden, wenn es sich nicht vielleicht um einen Einfluß des Glühstrommagnetfeldes auf die Elektronen handelt, welcher bei den Ionenmessungen ohne Belang ist. Die Abweichung ist aber in Hinblick auf die sonstigen Meßschwankungen im ganzen so gering, daß diese Kontrolle der Druckmessung als befriedigend angesehen werden kann.

IV. Meßergebnisse

Meßbeispiel. — Na$^+$-Ionen gegenüber A — Beschleunigungsspannung 9 Volt — Magnetstrom des Maximums der Geschwindigkeitsverteilungskurve 3,57 Amp., entsprechend 1490 Gauss, entsprechend einer wirklichen Geschwindigkeit von 8,47 Volt bzw. 2.91 $\sqrt{\text{Volt}}$ — Lufttemperatur 20° C — $(K_v)_1$, $(K_h)_1$, $(K_v)_2$ und $(K_h)_2$ bedeuten die Ausschläge der mit K_v und K_h verbundenen Elektrometer bei den Drucken p_1 und p_2.

	$(K_v)_1$	$(K_h)_1$	p_1 in 10^{-4} mm Hg	Verhältnis der Mengenempfindlichkeiten	$(K_v)_2$	$(K_h)_2$	p_2 in 10^{-4} mm Hg
	17,1 16,7 17,2	7,2 6,6 7,0	86,2	$\frac{K_h}{K_v} = \frac{9.9}{5,1} = 1,94$	17,6 16,6 18,2	5,1 4,6 5,1	77,0
Mittel:	17,0	6,9			17,5	4,9	

Daraus folgt unter Einsetzung des Mengenempfindlichkeitsverhältnisses:

$$\begin{aligned} i_1 &= 17{,}0 \cdot 1{,}94 + 6{,}9 = 39{,}9 \\ J_1 &= \phantom{17{,}0 \cdot 1{,}94 + 6{,}9} = 6{,}9 \\ i_2 &= 17{,}5 \cdot 1{,}94 + 4{,}9 = 38{,}9 \\ J_2 &= \phantom{17{,}5 \cdot 1{,}94 + 4{,}9} = 4{,}9 \\ (p_2 - p_1)_{\text{für } 0^\circ\text{C}} &= 0{,}00380 \text{ mm Hg.} \end{aligned}$$

Diese Werte, außerdem $(W - w) = 2{,}06$ cm, in die Formel (1) eingesetzt, ergeben:

$$q = \frac{1}{0{,}00380} \cdot \frac{1}{2{,}06} \log \operatorname{nat} \left(\frac{6{,}9}{39{,}9} : \frac{4{,}9}{38{,}9} \right),$$

$$q = 40{,}5 \, \frac{\text{cm}^2}{\text{cm}^3 \text{ 1 mm Hg}} \text{ für die Abszisse } 2{,}91 \sqrt{\text{Volt}}.$$

Wirkungsquerschnittskurven.

Argon (Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+)

Das verwendete Argon stammte von der Firma „Griesheim Elektron“.[1] In Fig. 7 sind die Messungen für sämtliche untersuchte Alkalien Li, Na, K, Rb und Cs wiedergegeben. Die Kurven liegen in Wirklichkeit näher aneinander, sind jedoch der Übersichtlichkeit wegen auseinandergerückt, indem die Nulllinie für jedes Alkali, entsprechend den kleinen Pfeilen senkrecht zur Ordinatenachse, eine andere ist. Die Streuungen der Punkte sind zum Teil recht erheblich. Bei Betrachtung der ungünstigsten Einzelfälle, Na und Rb in Fig. 7, würde man vielleicht geneigt sein, die Kurven nicht so glatt hindurchzulegen, wie es hier geschehen ist. Der Verlauf der besser meßbaren Nachbarkurven, bei denen die Punkte relativ wenig streuen, spricht aber auch in diesen beiden Fällen für einen glatten Verlauf.

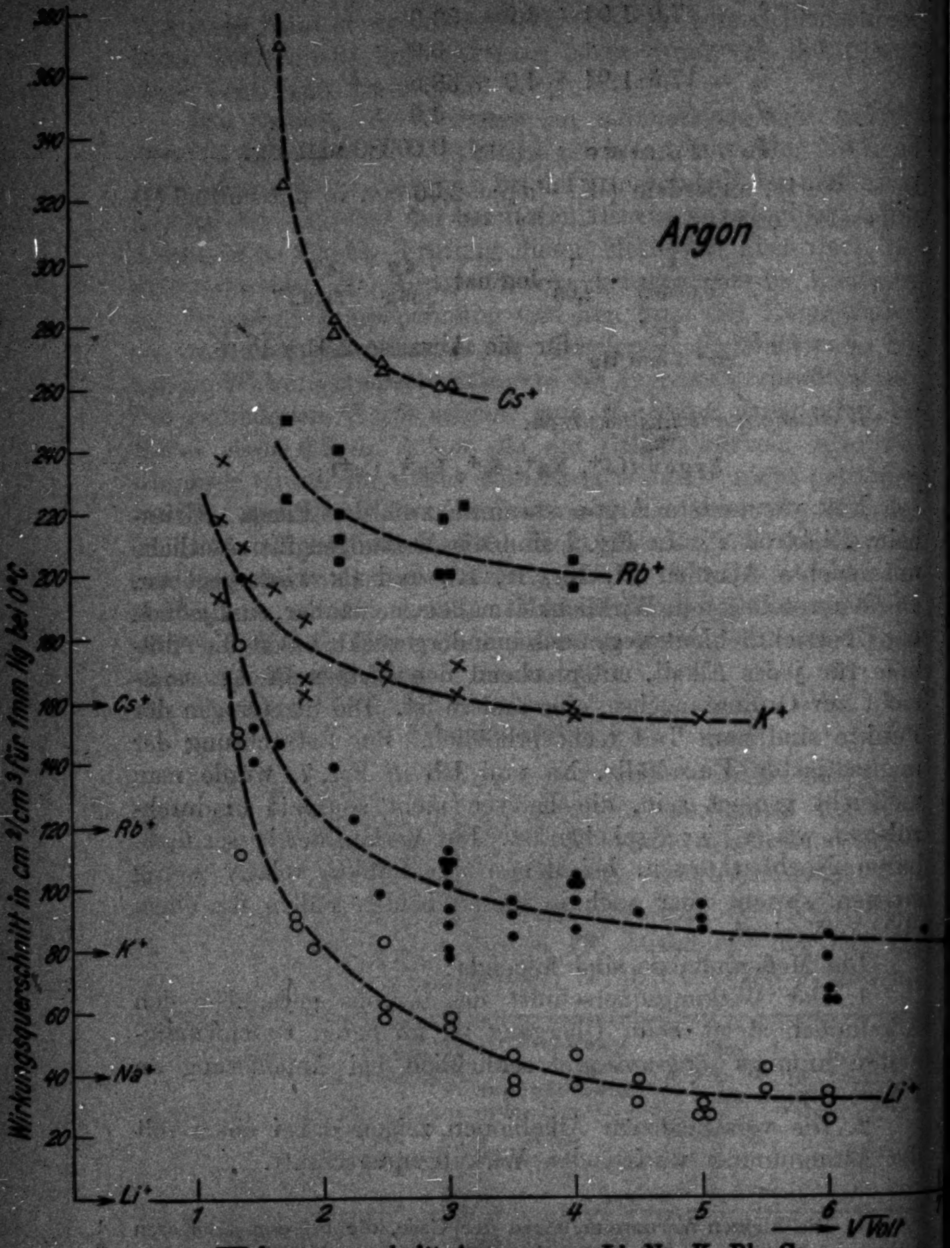
Die Meßergebnisse sind folgende:

1. Der Wirkungsquerschnitt des Argons gegenüber den Alkaliionen steigt beim Übergang zu kleineren Geschwindigkeiten anfangs langsam und schließlich bei Annäherung an 1 Volt rapide an.

2. Die verschiedenen Alkaliionen zeigen dabei einen mit der Atomnummer wachsenden Wirkungsquerschnitt.

---

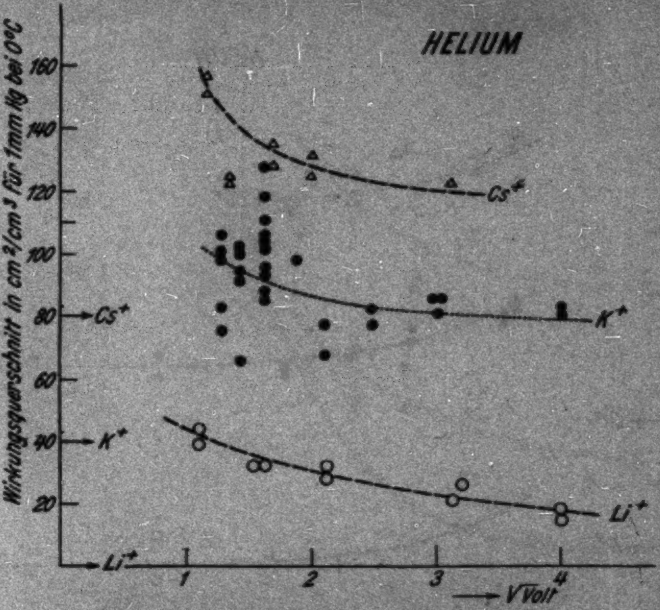
[1] Die kleinen Verunreinigungen der Gase, die bei den Edelgasen 1 Proz. nicht überschreiten, gehen im Gegensatz zu spektralanalytischen Versuchen in die Wirkungsquerschnittsmessungen nur nach der Mischungsregel ein. Ein Berücksichtigen der Verunreinigungen war daher unnötig.



Wirkungsquerschnitt Argon gegen Li, Na, K, Rb, Cs
(Man beachte die Verschiedenheit der Nullinien!)
Fig. 7

Helium (Li^+, K^+, Cs^+)

Es wurde Helium von der Linde A.-G. verwendet, das nach Angabe der Firma 99 Proz. He und 1 Proz. Ne enthielt. Fig. 8 gibt die Meßergebnisse wieder. Die Versuche wurden in diesem Fall nur auf die 3 Alkalien Li, K und Cs ausgedehnt. Auch hier sind die Messungen der einzelnen Alkalien der Übersichtlichkeit wegen auseinandergerückt. Die Meßergebnisse sind folgende:



Wirkungsquerschnitt Helium gegen Li, K, Cs
(Man beachte die Verschiedenheit der Nullinien!)
Fig. 8[1]

1. Genau wie beim Argon steigt der Wirkungsquerschnitt beim Übergang von größeren zu kleineren Geschwindigkeiten erst langsam und dann schnell an, doch ist der Anstieg bei Annäherung an 1 Volt nicht so rapide wie beim Argon.

2. Die verschiedenen Alkalien zeigen wieder einen mit der Atomnummer wachsenden Wirkungsquerschnitt.

Neon (Li^+, K^+, Cs^+)

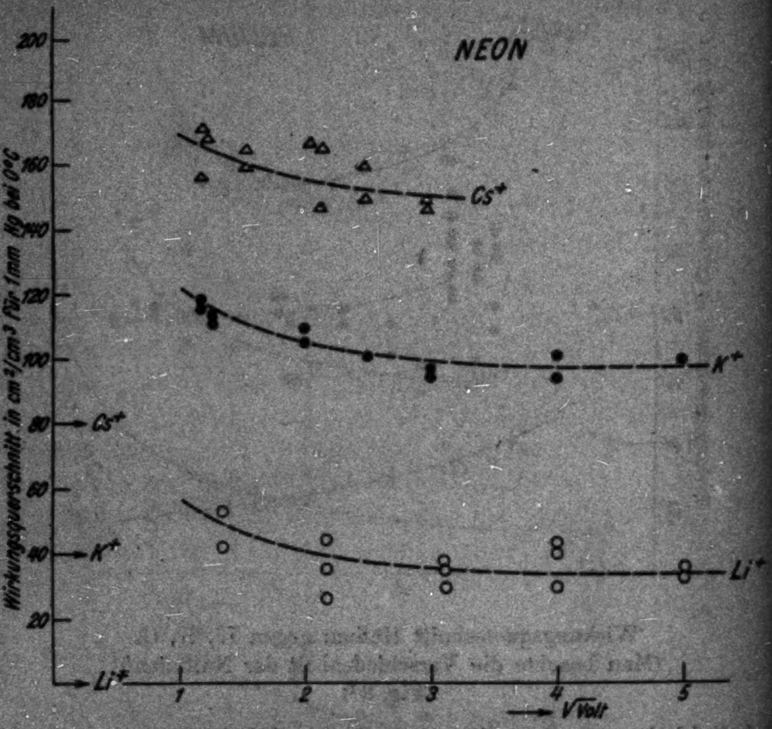
Die Reinheit des benutzten Neons wurde von der Linde A.-G. zu 99 Proz. angegeben. Bei den in Fig. 9 dargestellten

---

[1] Die K^+-Kurve ist wegen ihrer Unsicherheit punktiert gezeichnet.

Meßresultaten sind wieder die Messungen der einzelnen Alkalien auseinandergerückt. Die Meßergebnisse sind folgende:

1. Die Kurven sind, verglichen mit den Messungen an Argon und Helium, durch den flacheren Verlauf charakterisiert. Doch tritt das schnellere Wachsen des Wirkungsquerschnitts nach kleineren Geschwindigkeiten hin auch hier deutlich hervor.



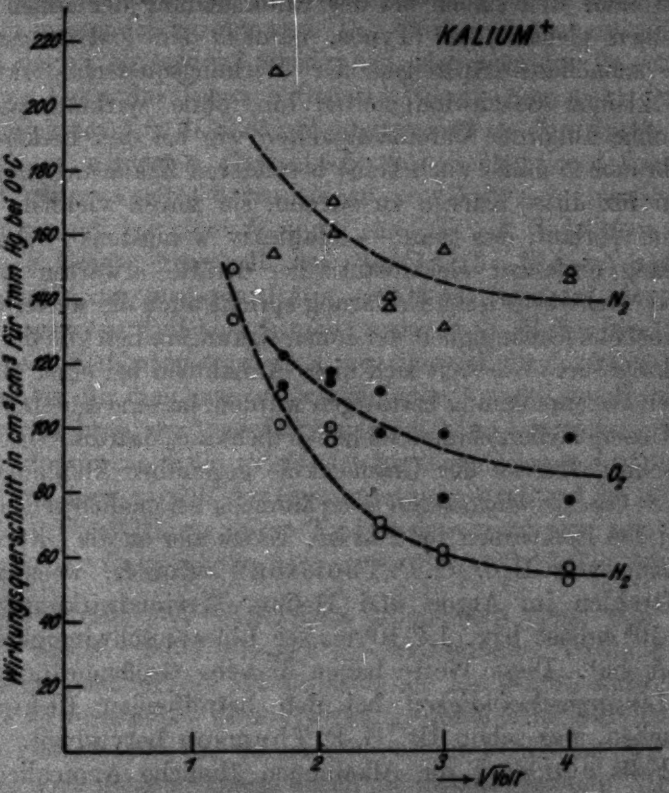
Wirkungsquerschnitt Neon gegen Li, K, Cs
(Man beachte die Verschiedenheit der Nullinien!)
Fig. 9

2. Wie in den beiden vorhergehenden Fällen wächst der Wirkungsquerschnitt der drei untersuchten Alkalien Li, K und Cs mit der Atomnummer.

Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff (K^+)

Bei der Ausdehnung unserer Untersuchungen auf die nichtedlen Gase H_2, O_2 und N_2 (Fig. 10) verwendeten wir nur Kaliumionen, einmal weil das Kalium sich im allgemeinen günstig verhalten hatte, und andererseits, weil es in der Mitte der ganzen

Alkalireihe steht. Im übrigen kam es uns darauf an, neben die erste Versuchsreihe, die einen Überblick über das Verhalten *sämtlicher* Alkalien in *einem* Gas gibt, eine andere zu stellen, die das Verhalten *eines* Alkalis in einer ganzen Reihe von Gasen ergibt. Die verwendeten Gase stammten aus den Gasvorräten des Instituts (vgl. S. 8); die Reinheit ist jedenfalls für den vorliegenden Zweck mehr als ausreichend. Die Abszissenachsen der in Fig. 10 wiedergegebenen Meßergebnisse sind für die einzelnen Gase hier *nicht* verschoben.



Wirkungsquerschnitt H_2, O_2, N_2 gegen K^+
Fig. 10

Die Meßergebnisse sind folgende:

1. Die untersuchten *Nicht*edelgase zeigen den gleichen typischen Verlauf wie die Edelgase.

2. Der Wirkungsquerschnitt wächst mit der gaskinetischen Größe des Moleküls.

V. Diskussion der Meßergebnisse

Vergleich mit den entsprechenden Ergebnissen an Elektronen. — Die für Alkaliionen erhaltenen Wirkungsquerschnittskurven unterscheiden sich grundsätzlich von den bekannten Wirkungsquerschnittskurven der Gasmoleküle gegenüber langsamen Elektronen. Wir haben bei der Untersuchung der Ionen stets denselben gleichartigen Typus, nämlich ein erst langsames, dann schnelleres Ansteigen der Wirkungsquerschnittskurven nach kleinen Geschwindigkeiten hin, ohne Wirkungsmaxima und ohne abnorme Durchlässigkeiten wie bei den Elektronen. Wir brauchen daher auch keine besonderen Erklärungsmöglichkeiten für diese Kurven zu suchen, sie zeigen vielmehr denjenigen Verlauf, den man — qualitativ wenigstens — bei der Wirkung einfacher elektrostatischer Kräfte erwarten würde. Für die elektrostatische Erklärung spricht auch die weiter unten besprochene Abhängigkeit der Ionenwirkungsradien von der Gasmolekülgröße. Wie weit sich diese Annahmen bei einer quantitativen Durchrechnung bestätigen würden, ist eine andere Frage.

Unsere Meßergebnisse schließen nicht aus, daß die Wirkungsquerschnittskurven der Gasmoleküle gegenüber Alkaliionen in *anderen Geschwindigkeitsbereichen* ähnliche Anomalien zeigen, wie es bei den Elektronen der Fall ist. Es sei hier an die Diffusionsversuche von Hrn. G. P. Thomson[1]) erinnert, welcher für H^+-Strahlen im Argon und Helium Maximalwirkungen bei $0{,}75 \cdot 10^8$ cm/sec bzw. $1{,}4 \cdot 10^8$ cm/sec Lineargeschwindigkeit gefunden hat. Diese Werte haben dieselbe Größenordnung wie die *Lineargeschwindigkeit* bei den betreffenden Elektronenversuchen, was schon Hr. G. P. Thomson hervorhebt.

Falls also doch die Alkaliionen ähnliche Anomalien wie die Elektronen zeigen sollten, so würde man dieselben also nicht an der Stelle gleicher Voltgeschwindigkeit, vielleicht aber an der Stelle gleicher Lineargeschwindigkeit zu suchen haben. Danach würde beispielsweise das Wirkungsmaximum im Argon für Li^+ bei etwa 170000 Volt zu erwarten sein.

Zur Frage etwaiger Umladungen. — Da unsere Ionen Kanalstrahlen kleinster Geschwindigkeiten darstellen, so müssen auch die Gesichtspunkte der Kanalstrahlphysik in Betracht gezogen werden. Im besonderen wollen wir die Frage stellen, ob Umladungen bei unseren Versuchen eine Rolle spielen.

---

[1]) G. P. Thomson, On Scattering of Positive Rays by Gases, Phil. Mag. [7] 2, S. 1076. Nov. 1926.

Derartige Umladungen können in zweifacher Weise auftreten, nämlich entweder der Art, daß das positive Ion mit einem freien Elektron oder einem negativen Träger zusammenstößt und so neutralisiert wird, oder derart, daß das Ion mit einem neutralen Gasmolekül zusammenstößt und von diesem ein Elektron empfängt. In beiden Fällen scheidet das Ion aus dem zu messenden Strahle aus. Die Häufigkeit des ersten Falles hängt davon ab, wieviel Elektronen oder negative Träger sich auf der Bahn der Ionen befinden. Nimmt man ganz extrem an, daß jedes aus dem Strahl ausgeschiedene Ion durch Stoß mit einem neutralen Gasmolekül ein Elektron zur Emission bringt, ohne es selbst aufzunehmen, so würde man der Größenordnung nach bei einer Messung etwa $80 \cdot 10^6$ Elektronen bzw. negative Träger innerhalb der Meßzeit (5—10 Sek.) auf der Strahlbahn im vorderen Käfig erhalten. Bedenkt man, daß diese negativen Teilchen ja nicht mehr in die Bahn des Ionenstrahles hineingezogen werden, so übersieht man leicht, daß *gleichzeitig* nur eine ganz verschwindende Anzahl von negativen Teilchen sich auf der Ionenbahn befinden kann, verglichen mit der Anzahl der Gasmoleküle, welche sich für das in Betracht kommende Stück des Ionenstrahls der Größenordnung nach auf $80 \cdot 10^{12}$ berechnet. Die Wirkung dieser Umladungen wird also neben der Wirkung der Gasmoleküle ganz außer Betracht bleiben können.

Die zweite oben angegebene Möglichkeit spielt eine ganz andere Rolle. Eine etwaige neutralisierende Wirkung des neutralen Gasmoleküls auf das stoßende Ion gehört einfach mit zu der zu messenden Gesamtwirkung, deren Einzelsummanden — die festhaltende, die ablenkende und die bremsende Wirkung — hier noch möglicherweise durch die neutralisierende Wirkung vermehrt werden, ohne daß man bei unseren Messungen die Einzelsummanden voneinander unterscheiden könnte. Es muß also dahingestellt bleiben, ob und wieweit bei unseren Versuchen eine derartige neutralisierende Wirkung mitspielt. Falls die Neutralisierung nur oberhalb einer gewissen Ionengeschwindigkeit eintritt, indem sonst die Energie des Ions nicht zum Losreißen des Elektrons aus dem neutralen Gasmolekül ausreicht, so müßten unsere Wirkungsquerschnittskurven an der Stelle der betreffenden Geschwindigkeit einen Knick zeigen. Es ist recht zweifelhaft, ob die Meßgenauigkeit unserer Versuche zur Auffindung eines vielleicht nicht sehr großen Knicks ausreichen würde, beobachtet sind solche Knicke selbst bei den glatten verlaufenden Querschnittskurven jedenfalls nicht.[1])

Vergleich unserer Ionenradien mit anderweitig ermittelten Ionenradien. — Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über die auf verschiedenen Wegen erhaltenen Alkaliionenradien (vgl. Landolt-Börnstein, I. Ergänzungsband 1927, S. 70):

Alkali-Ionenradien in ÅE nach Herzfeld 1928

Methode	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+
Halber Atomabstand im Metall .	1,51	1,86			
Aus Salzkristallen nach **Bragg** . .	1,55	1,77	2,07	2,25	
Aus Salzkristallen nach **Landé** . .		1,1	1,45	1,65	1,6
Aus dem Permutitvolumen (**Günther-Schulze**)	1,63	1,89	2,15	2,37	
„Wahre Größen" Würfelmodell (**Fajans** u. **Herzfeld, Grimm**)	0,4[2])	0,52	0,79	0,91	1,0
Landés (1) Modell (**Schwendenwein**)		0,50	0,95	1,13	
Modellrechnung v. **Landé** 1920 . .		0,61			
Aus Molekularrefraktion (**Heydweiller** 1920)	0,87	0,97	1,19	1,31	1,4
Aus Ionisierungsspannung (**Saha**, 1921)	1,33	1,40	1,67	1,73	1,5
Aus Hydrationswärme (**Born** 1920) 1	1,49	1,59	2,00	2,24	2,2
Aus Ionenbeweglichkeit (Leitfähigk.)	2,26	1,74	1,17	1,12	1,1
Nach **Born** 1920 (2)	0,45	0,51	0,69	0,77	0,8
Aus Diffusion in Hg (**Lorenz** 1920)	1,65	1,67	2,08	2,30	2,3

Um unsere Ergebnisse mit diesen Werten vergleichen zu können, müssen wir zunächst von dem Wirkungsquerschnitt auf die Summe der Wirkungsradien übergehen, wobei nach Formel (2)

$$r_m + r_i = \sqrt{\frac{q}{\pi}}$$

---

[1]) Hr. A. J. **Dempster** (Proc. of Nat. Acad. of Sciences Sept. 192[illegible]) findet schon bei Kanalstrahlen von 900 Volt keine Umladungen mehr. Die von Hrn. P. **Lenard** in metallhaltigen Flammen erhaltenen Umladungen, welche schon bei sehr kleinen Geschwindigkeiten durch bloße Nähewirkung eintreten, haben insofern einen anderen Charakter, als es sich hier nach E. N. da C. **Andrade** hauptsächlich um einen Zusammenstoß der Ionen mit den Metallatomen, nicht mit den neutralen Gasatomen handelt (vgl. E. N. da C. **Andrade**, Diss. Heidelberg 1911, sowie Phil. Mag. 24, S. 35. Juli 1912).

[2]) Der Wert für Li+ ist der graphischen Darstellung von H. G. **Grimm** im Geiger-Scheelschen Handbuch, Bd. XXIV, S. 475 entnommen. Es handelt sich hierbei im Gegensatz zu den übrigen Alkalien um eine als unsicher bezeichnete Schätzung.

zu setzen ist. Mehr als diese Summe liefern aber unsere Versuche nicht. Wollen wir darüber hinaus den Ionenradius selbst angeben, so müssen wir eine letzten Endes willkürliche Annahme über den Gasradius machen. Wir wollen den Gasradius aus den Angaben der kinetischen Gastheorie berechnen, d. h. wir nehmen an, daß der Wirkungsradius des Gasmoleküls gegenüber den Alkaliionen der gleiche ist wie gegenüber einem neutralen Molekül desselben Gases. Durch Abziehung dieses Gasradius von der Radiensumme erhalten wir dann den Wirkungsradius des Alkaliions.

Es sei hier ausdrücklich hervorgehoben, daß wir der hier benutzten Annahme keine zu weitgehende Bedeutung beilegen dürfen. Wir vernachlässigen nämlich nicht nur die Wirkung der Ionenladung und den Einfluß der abnorm hohen Relativgeschwindigkeit bei unseren Versuchen, sondern begehen außerdem eine Art logischen Fehlers, da eine solche Radiensumme gar nicht in ihre Einzelsummanden getrennt werden kann. Denn in Wirklichkeit liegen gar keine Einzelsummanden von einfacher räumlicher Bedeutung vor, was man auch unmittelbar daran erkennt, daß der nach unserer rohen Betrachtungsweise eingeführte K^+-Radius keine Absolutgröße ist, sondern gegenüber verschiedenen Partnern verschieden ausfällt (vgl. S. 27ff.). Wenn wir unseren Gedankengang trotzdem in dieser Form durchführen, so geschieht dies nur zu dem Zweck, um eine gewisse, wenn auch sehr rohe Anschauungsform zu gewinnen. Diese Bemerkung gilt auch für die folgenden beiden Abschnitte.

Die so erhaltenen Radien könnten wir jetzt für bestimmte Voltgeschwindigkeiten und für die verschiedenen Gase in die obige Tabelle eintragen. Eine Übereinstimmung mit den Werten der Tabelle ist hierbei nicht zu erwarten, da alle Radien der Tabelle sich als „Wirkungsradien“ auf je eine ganz besondere „Wirkung“ beziehen. Eine Art von Absolutbedeutung haben nur die „wahren Größen“, d. h. die wirklichen Radien der äußeren Elektronenschalen. Mit diesen Werten wollen wir daher die von uns gefundenen Wirkungsradien der Alkaliionen etwas näher vergleichen. Wir tragen zu diesem Zwecke die experimentell gefundenen Radiensummen als Ordinaten, und zwar über der Geschwindigkeit in Volt auf (Figg. 11, 12, 13); durch die Wahl dieser Abszisse erhalten wir ein gleiches Maß für alle Ionen, während die Auftragung in $\sqrt{\text{Volt}}$ eine verschiedene Geschwindigkeitsbedeutung für die verschieden schweren Ionen hat. In diese Diagramme zeichnen wir horizontale Geraden in der Ordinatenhöhe der gaskinetischen Atomradien ein, so daß die Diagramme neben den Radiensummen auch die Ionenradien als Ordinaten über dieser neuen

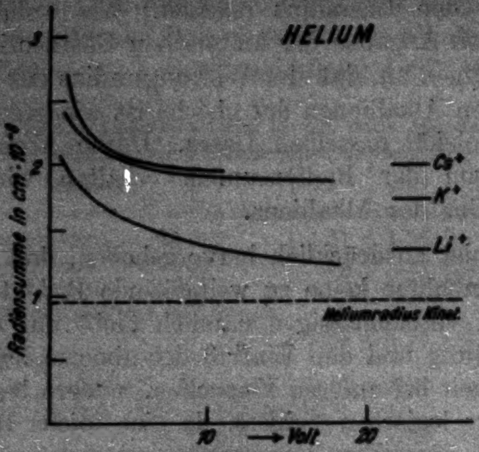


Fig. 11

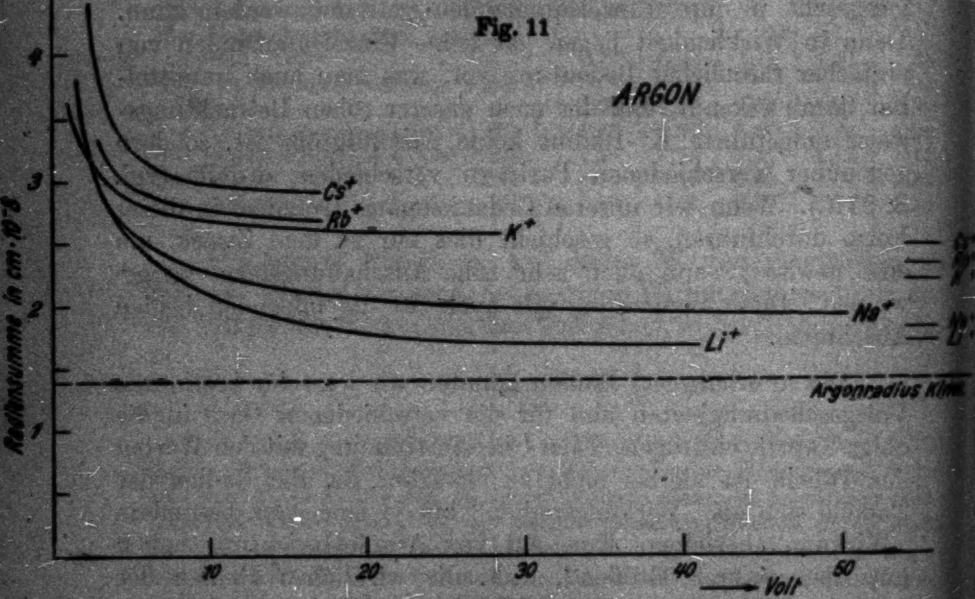
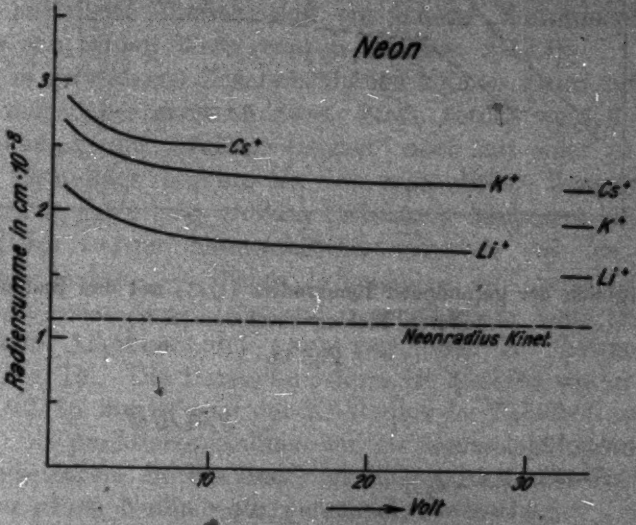


Fig. 12

Figg. 11 und 12: Zerlegung der gefundenen Radiensummen

Nullinie ergeben. Endlich markieren wir an der rechten Seite, von dieser neuen Nullinie an gerechnet, die „wahren Größen" der Ionenradien nach der Tabelle.[1])

Eine Gleichheit in den Absolutwerten zwischen unseren Radien und den wahren Größen wird man, auch ganz abgesehen von der Unsicherheit der obigen Annahmen über die Wahl des Gasradius, in Hinsicht darauf, daß der Wirkungsradius gegenüber den Gasmolekülen und der Radius der äußeren Elektronenschale ja etwas ganz Verschiedenes sind, nicht erwarten können. Immerhin besteht kein Widerspruch gegen die Annahme, daß unsere Radienkurven sich den wahren Größen mit steigender Geschwindigkeit zunächst annähern; nur bei *A* würde diese Auffassung für Li^+ und bei He für Li^+ und Cs^+ eine merkliche Tieferlegung des Argon- bzw. Heliumradius verlangen.

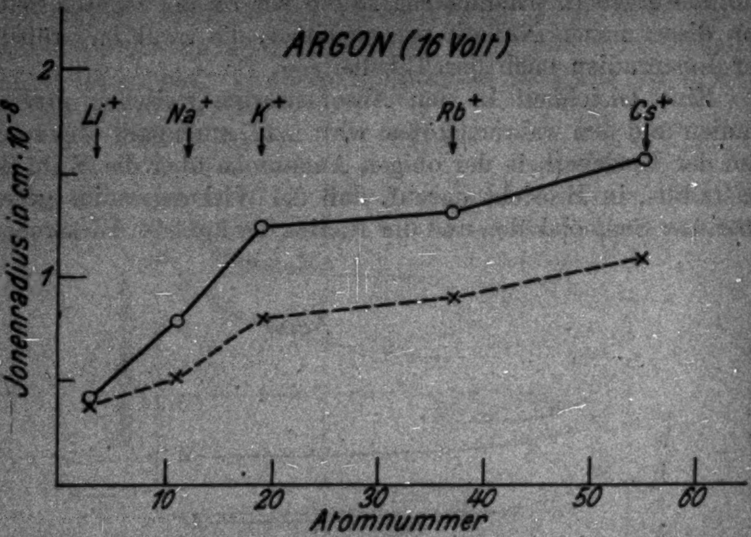


Zerlegung der gefundenen Radiensummen

Fig. 13

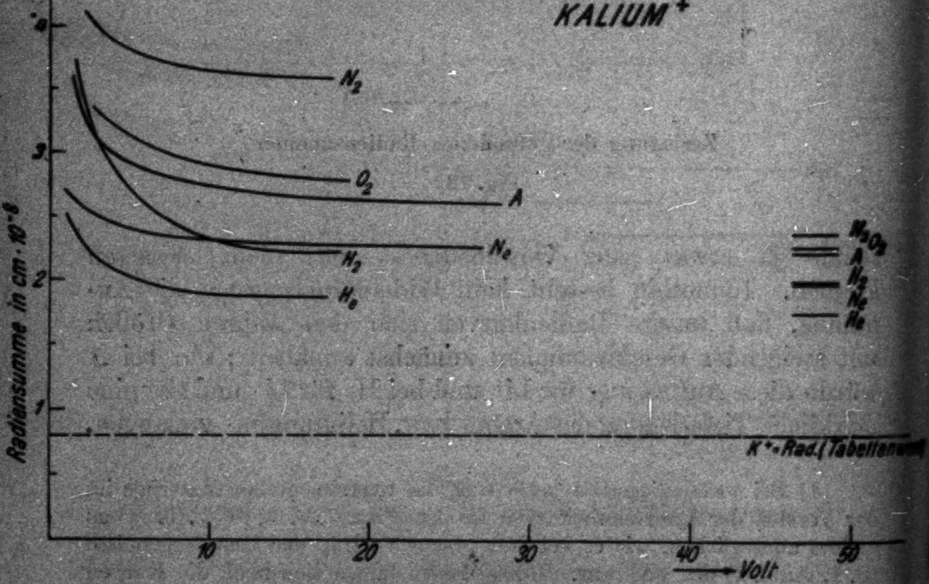
---

[1]) Bei nochmaliger Durcharbeitung des experimentellen Materials ist der Verlauf der Querschnittkurven in den Figg. 7, 8, 9, 10 z. T. etwas anders ausgeglichen, wie es bei dem ersten Vortrag der Hauptergebnisse (S. 1, Anm. 1) der Fall war. Infolgedessen haben sich auch die Kurven der Figg. 11, 12, 13, 15 gegenüber der ersten Veröffentlichung etwas verschoben, ohne daß jedoch das Gesamtbild dadurch merklich geändert wird.



Vergleich der gefundenen Ionenradien (○ ○) mit den Radien der äußeren Elektronenschalen (× ×)

Fig. 14



Zerlegung der gefundenen Radiensummen

Fig. 15

Wesentlich einwandfreier ist der Vergleich für den *Gang* der Größen, da hier die obigen Bedenken fortfallen. In dieser Beziehung entspricht tatsächlich ein größerer und ein kleinerer Abstand in unseren Kurven stets auch einem größeren oder kleineren Abstand in den „wahren Größen“. Besonders deutlich wird dies an dem Linienzuge der vorstehenden Fig. 14, bei welcher unsere Ionenradien für 16 Volt, wo der individuelle Anfangsverlauf der Kurven schon ausgeglichen ist, über den Atomnummern als Abszisse gezeichnet sind. Die Linienzüge sind so auffallend ähnlich, daß ein innerer Zusammenhang zwischen den beiden Wertegruppen bestehen muß.[1])

Die so gefundenen Zusammenhänge können kaum zufällig sein, es möge aber doch an dieser Stelle betont werden, daß die Berechnung der „wahren Größen“ noch auf einer zu unsicheren Grundlage beruht, als daß man diesen Zusammenhängen schon jetzt eine größere Bedeutung beimessen dürfte.

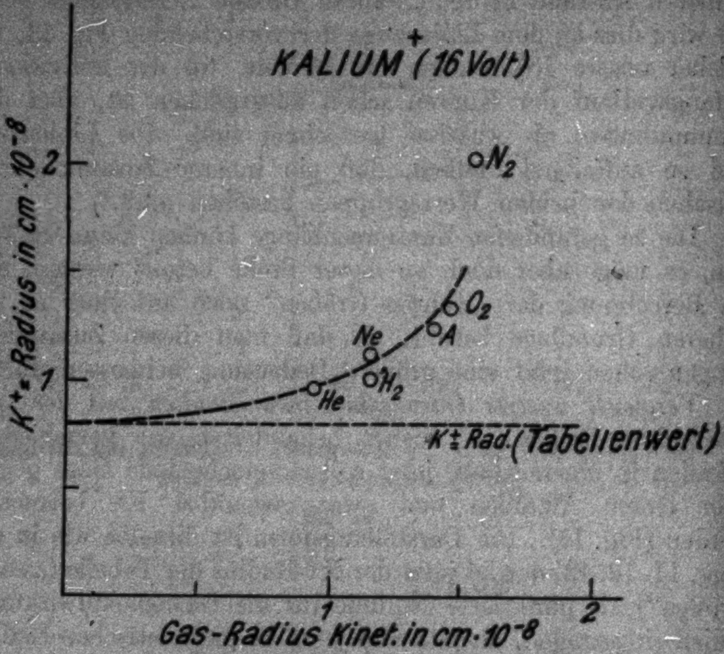
Vergleich unserer Gasmolekülwirkungsradien mit den gaskinetischen Radien. — Bisher behandelten wir verschiedene Alkalien in einem Gase, jetzt sollen verschiedene Gase gegenüber einem Alkaliion und zwar gegenüber K^+ betrachtet werden (Fig. 15). Die Darstellungsform ist dieselbe wie in den Figg. 11, 12, 13, nur ist jetzt der K^+-Radius der Tabelle („wahre Größen“) als punktierte Nullinie für die Gasmolekülwirkungsradien eingetragen. Rechts sind jetzt die gaskinetischen Radien, von dieser neuen Nullinie aus gerechnet, vermerkt.

Die Gase zeigen für kleine Geschwindigkeiten durchaus individuelle Eigenschaften in der mehr oder minder großen Steilheit des anfänglichen Abfalls, bei etwa 16 Volt haben sie aber alle einen ähnlichen flachen Verlauf erreicht. Will man wieder die rechts verzeichneten Radienwerte als vorläufige Endwerte des Kurvenverlaufs betrachten, so wäre darauf hinzuweisen, daß die verschiedenen Gaskurven diese Werte erst bei sehr verschiedenen Geschwindigkeiten erreichen. Lassen wir diesen Vergleich der Absolutgrößen als weniger sicher beiseite, so ist auch hier als bemerkenswert zu konstatieren: Der Gang der Kurvenabstände untereinander ist bei etwa 16 Volt bis in die Einzelheiten der gleiche wie für die Radienwerte der kinetischen Gastheorie.

---

1) Der Radius der äußeren Elektronenschale für Li^+ ist nach der Fig. 14 zu hoch eingesetzt (vgl. S. 22 Anm. 2).

Ionenwirkungsradien und Gasmolekülgröße. — Wie man schon aus Fig. 15 herauslesen kann, übertrifft die Summe der Wirkungsradien die Summe von K+ „wahre Größe" plus Gasmolekülradius gaskinetisch um so mehr, je größer das be-



K+-Radius in Abhängigkeit vom Gasradius kinetisch

Fig. 16

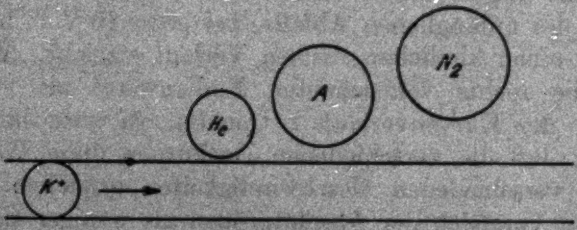


Fig. 17

treffende Gasmolekül ist. Diese Erscheinung wird in Fig. 16 noch einmal besonders verdeutlicht, indem der K+-Radius, gerechnet von der gaskinetischen Molekülgrenze, über einer den gaskinetischen Molekülradien entsprechenden Abszisse aufgetragen ist.

Der Verlauf zeigt, daß der Wirkungsradius des K^+-Ions um so größer ausfällt, je größer das neutrale Molekül ist und daß er sich für die Molekülgröße 0 einem Grenzwert zu nähern scheint der mit K^+ „wahre Größe“ zusammenfällt.

Die innere Bedeutung dieser Kurve wird durch Fig. 17 anschaulich gemacht. Das K^+-Ion bestreicht in der Größe des Tabellenwertes einen zylindrischen Raum. Daneben sind die neutralen Moleküle in ihrer gaskinetischen Größe gezeichnet und zwar in derjenigen Entfernung, in der eine merkliche Wechselwirkung zwischen positivem Ion und neutralem Molekül gerade eintritt. Das obige Ergebnis ist nach dieser Figur sofort verständlich, wenn man die Wechselwirkung als einfache Influenzwirkung auffaßt. Diese muß nämlich um so größer werden, je größer die neutrale Kugel ist, und muß bei dem Zusammenschrumpfen der neutralen Kugel auf 0 ebenfalls verschwinden.

Das Auftreten des Radius der äußeren Elektronenschale als Grenzwert unserer Messungen für ein neutrales Gasmolekül von der Eigengröße 0 ist als die wertvollste Beziehung zwischen unseren experimentellen Messungen und den theoretisch berechneten Schalenradien anzusehen, da wir hier auch den logischen Zusammenhang vor Augen haben. Allerdings darf auch dieses Ergebnis nicht überschätzt werden, da es von der Willkür in der Wahl der Gasmolekülradien und von der Unsicherheit in der Berechnung der Schalenradien abhängt.

Sieht man von allen theoretischen Deutungen und Vergleichen ab, so bleibt als Resultat dieses Abschnitts die experimentelle Tatsache bestehen, daß die Summe der Wirkungsradien zwischen den neutralen Gasmolekülen und dem K^+-Ion den gaskinetischen Radius des Moleküls um so mehr übertrifft, je größer dieser an sich schon ist.

Zusammenfassung

1. Die bekannte magnetische Methode zur Messung des Wirkungsquerschnitts neutraler Gasmoleküle gegenüber langsamen Elektronen wird auf die Messung des gegenseitigen Wirkungsquerschnitts neutraler Gasmoleküle und langsamer Alkaliionen angewandt, wobei durch eine Reihe von experimentellen Vorsichtsmaßregeln der erhöhten Schwierigkeit dieses Versuchsgebiets Rechnung getragen wird. — Als Ionenquelle dient ein geglühter, mit Alkaliamalgam beschickter Streifen Pt oder Pt-Ir.

2. Zur Untersuchung gelangten die Alkalien Li, Na, K, Rb, Cs und die Gase He, Ne, A; H_2, O_2 und N_2, und zwar A gegenüber *allen* Alkalien, He und Ne gegenüber Li, K, Cs; K gegenüber *allen* genannten Gasen. — Der untersuchte Geschwindigkeitsbereich liegt zwischen 1 und 30 Volt. — Die Meßergebnisse können entweder in der Form des gegenseitigen Wirkungsquerschnitts oder in der Form der gegenseitigen Wirkungsradiensumme dargestellt werden.

3. Meßergebnisse:

a) Abhängigkeit von der Geschwindigkeit: Die Wirkungsquerschnittskurven *aller* Kombinationen steigen von größeren Geschwindigkeiten her (z. B. 30 Volt) erst langsam, dann immer schneller an und wenden sich zwischen 2 und 1 Volt steil aufwärts.

b) Abhängigkeit von der Wahl des Alkaliions: Für eine gegebene Geschwindigkeit, z. B. 16 Volt, liegen die Wirkungsquerschnittskurven um so höher, je größer die Atomnummer des Alkalis ist.

c) Abhängigkeit von der Wahl des Gasmoleküls: Für eine gegebene Geschwindigkeit, z. B. 16 Volt, und ein gegebenes Alkaliion übertrifft die gefundene Radiensumme den kinetischen Gasmolekülradius um so mehr, je größer dieser an sich schon ist.

4. Die erhaltenen Ergebnisse werden mit den Ergebnissen verwandter Gebiete verglichen. Insbesondere wird der Versuch gemacht, die gefundenen Radiensummen mit der Summe aus dem Radius der äußeren Elektronenschale des Alkalis und dem gaskinetischen Radius des neutralen Moleküls in Zusammenhang zu bringen. Es ergeben sich hier Beziehungen, welche eine gewisse Bedeutung zu haben scheinen, welche zunächst aber noch nicht als genügend gesichert betrachtet werden dürfen.

Zum Schlusse sprechen wir der Helmholtzgesellschaft und der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft für die uns bei dieser Arbeit gewährten Unterstützungen unseren besten Dank aus.

Danzig-Langfuhr, Physikalisches Institut der Techn. Hochschule, Juni 1928.

(Eingegangen 7. Juli 1928)

2. *Erweiterung der Schrödingerschen Theorie der Farbenmetrik;*

von Johanna C. Thoden van Velzen

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht)
(Auszug aus der Dissertation Utrecht)

§ 1

Schrödinger[1]) hat im Jahre 1920 eine nichteuklidische Farbenmetrik entwickelt. Jeder Punkt in einem dreidimensionalen Raume bezeichnet eine Farbe; die drei Koordinaten sind ein Maß für die drei Grundfarbenmengen, aus denen man sich diese Farbe aufgebaut denken kann. **Schrödinger** hat nun das Linienelement so gewählt, oder mit anderen Worten, er mißt den Abstand zwischen zwei Punkten längs einer solchen geodätischen Linie, daß die so gemessene Länge eines Farbenvektors ein Maß ist für die Helligkeitsempfindung des Lichtes.

Er legt stark den Nachdruck darauf, daß er bei dem Aufbau dieser Theorie dem **Purkinje**schen Phänomen keine Rechnung getragen hat. Es schien uns wichtig, diesen Farbenraum auszudehnen, so daß er das genannte Phänomen wohl umfassen kann.

Hierzu haben wir die Farbenmetrik in etwas allgemeinerer Weise entwickelt, als **Schrödinger** getan hat.

Wenn wir die drei Koordinaten x_1, x_2 und x_3 nennen, so ist die allgemeine Form für das nichteuklidische Linienelement

$$ds^2 = \sum_i \sum_k a_{ik}\, dx_i\, dx_k. \tag{1}$$

Hierin sind a_{ik} noch unbekannte Funktionen der Koordinaten, welche Funktionen wir bestimmen wollen, indem wir sie verschiedenen Bedingungen unterwerfen.

1. Die erste Annahme, die wir mit **Schrödinger** machen müssen, ist, daß die Helligkeitsempfindung eines Lichtes von

---

[1]) E. **Schrödinger**, Grundlinien einer Theorie der Farbenmetrik im Tagessehen, Ann. d. Phys. 63. S. 397, 427, 481. 1920.

einer gewissen Farbe als eine Funktion der drei Grundfarben — der drei Koordinaten also — *mathematisch* vorgestellt werden kann. Das entscheidet über die ganze Farbenmetrik. Wenn wir die gebrauchte Formulierung aber mit Königs experimentellen Ergebnissen (vgl. S. 43) vergleichen, bekommen wir wohl die Überzeugung, daß dies möglich ist.

In jedem Punkte muß die Helligkeitsempfindung H also ein unzweideutig bestimmter Begriff sein; der Abstand zwischen zwei Punkten muß unabhängig sein von dem Integrationsweg, wenn wir die Helligkeitsempfindung betrachten als ein Potential in einem Vektorfeld $\mathfrak{V}$. Wir denken uns also jedem Punkte einen Vektor $\mathfrak{V}$ mit den Komponenten

$$\mu x_1, \quad \mu x_2, \quad \mu x_3$$

beigefügt, in welcher Formel μ eine Funktion der Koordinaten ist.

Das Potential H in diesem Felde ist dann bestimmt durch

$$\left\{\begin{aligned}\frac{\partial H}{\partial x_1} &= \mu(a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + a_{13}x_3),\\ \frac{\partial H}{\partial x_2} &= \mu(a_{21}x_1 + a_{22}x_2 + a_{23}x_3),\\ \frac{\partial H}{\partial x_3} &= \mu(a_{31}x_1 + a_{32}x_2 + a_{33}x_3).\end{aligned}\right. \tag{2}$$

2. Die zweite Annahme ist, daß die Farbe des Lichtes bestimmt ist durch das Verhältnis

$$x_1 : x_2 : x_3 .$$

Bei einer Veränderung, bei welcher die Farbe konstant bleibt, also

$$dx_1 : dx_2 : dx_3 = x_1 : x_2 : x_3, \tag{3}$$

muß das Linienelement bloß einen Unterschied in der Helligkeitsempfindung angeben, also

$$ds = dH. \tag{4}$$

Dies führt zu der Gleichung

$$\sum_i \sum_k a_{ik} x_i x_k = \left(\frac{\partial H}{\partial x_1} x_1 + \frac{\partial H}{\partial x_2} x_2 + \frac{\partial H}{\partial x_3} x_3\right)^2$$

oder mit (2)

$$\frac{1}{\mu} = \frac{\partial H}{\partial x_1} x_1 + \frac{\partial H}{\partial x_2} x_2 + \frac{\partial H}{\partial x_3} x_3 . \tag{5}$$

Mit Hilfe dieser Bedingung können wir das Linienelement als eine Funktion der Helligkeitsempfindung H und der drei noch unbekannten Koeffizienten a_{12}, a_{23}, a_{31} schreiben. Hierzu drücken wir, mit Hilfe von (2), die Koeffizienten a_{11}, a_{22}, a_{33} in die genannten Größen aus:

$$(6)\qquad \begin{cases} a_{11} = \dfrac{1}{\mu x_1}\dfrac{\partial H}{\partial x_1} - a_{12}\dfrac{x_2}{x_1} - a_{13}\dfrac{x_3}{x_1} \\ a_{22} = \dfrac{1}{\mu x_2}\dfrac{\partial H}{\partial x_2} - a_{21}\dfrac{x_1}{x_2} - a_{23}\dfrac{x_3}{x_2} \\ a_{33} = \dfrac{1}{\mu x_3}\dfrac{\partial H}{\partial x_3} - a_{31}\dfrac{x_1}{x_3} - a_{32}\dfrac{x_2}{x_3}. \end{cases}$$

Wenn wir diese substituieren, nachdem der Wert von μ aus (5) eingeführt ist, in $d s^2$, so finden wir:

$$(7)\qquad \begin{cases} d s^2 = d H^2 + \left[\dfrac{\partial H}{\partial x_1}\cdot\dfrac{\partial H}{\partial x_2} - a_{12}\right]{\dfrac{x_2}{x_1}}^2\left(d\,\dfrac{x_1}{x_2}\right)^2 \\ \qquad\qquad + \left[\dfrac{\partial H}{\partial x_2}\cdot\dfrac{\partial H}{\partial x_3} - a_{23}\right]{\dfrac{x_3}{x_2}}^2\left(d\,\dfrac{x_2}{x_3}\right)^2 \\ \qquad\qquad + \left[\dfrac{\partial H}{\partial x_3}\cdot\dfrac{\partial H}{\partial x_1} - a_{31}\right]{\dfrac{x_1}{x_3}}^2\left(d\,\dfrac{x_3}{x_1}\right)^2 \cdots \end{cases}$$

3. Weiter besteht das Fechnersche Gesetz, d. h. daß die Veränderung der Empfindung der prozentualen Veränderung des Reizes proportional ist.

Wenn wir den Reiz h nennen, so kann man dieses Gesetz folgendermaßen formulieren:

$$(8)\qquad d H = D\,\frac{d h}{h},$$

also ist

$$H = D \lg \frac{h}{d}.$$

In dieser Formel ist der Proportionalitätsfaktor D ein Maß für die Empfindlichkeit der Helligkeitsempfindung für eine bestimmte Reizveränderung und die Integrationskonstante d der sogenannte Schwellenwert des Reizes. Für $h = d$ ist nämlich $H = 0$.

Bis jetzt glaubte man, daß der Reiz der Summe der drei Grundfarbenmengen gleichgesetzt werden konnte, also

$$h = x_1 + x_2 + x_3.$$

Obschon dieser Zusammenhang als erste annähernde Berechnung eine gute Darstellung gibt, ist er doch nicht imstande, von dem Purkinjeschen Phänomen Rechenschaft abzulegen.

Wir wollen die Formulierung von h vorläufig noch dahingestellt lassen, aber doch bemerken, daß für

(9) $h = x_1 + x_2 + x_3$ $a_{12} = a_{23} = a_{31} = 0$

sein muß. Dies ist die dritte Bedingung, welche wir dem Farbenraum stellen. Sie ergibt sich aus folgender Erwägung:

Wenn $h = x_1 + x_2 + x_3$ ist, so bedeutet dies, daß es für die prozentuale Reizveränderung keinen Unterschied macht, ob diese die Folge ist einer gewissen prozentualen Veränderung in der einen oder in der anderen Grundfarbe. Oder mit anderen Worten die *Empfindlichkeit* des Auges für eine bestimmte prozentuale Grundfarbenveränderung ist dann für die drei Grundfarben dieselbe.

Diese Empfindlichkeit nun hat Schrödinger in der Farbenmetrik zum Ausdruck gebracht durch die Annahme: „daß für je zwei *eben unterschiedbare* Farben ds denselben Wert hat“.

Denn dann ist

$$ds = \text{konstant},$$

also

$$\sum\sum a_{ik}\,dx_i\,dx_k = \text{konstant},$$

euklidisch aufgefaßt, die Gleichung eines Ellipsoids in den Koordinaten dx_i, mit dem Punkte $(x_1\,x_2\,x_3)$ als Mittelpunkt, wovon alle Punkte eben unterschiedbar von dem Farbenpunkt $(x_1\,x_2\,x_3)$ sind. Die *Entfernung* zwischen $(x_1\,x_2\,x_3)$ und einem Punkte des Ellipsoids, wenn *euklidisch gemessen*, ist dann ein *Maß für die Empfindlichkeit* des Auges für eine solche Veränderung. Je größer diese Entfernung, um so kleiner ist die Empfindlichkeit.

Wenn also nun die Empfindlichkeit des Auges für eine prozentuale Grundfarbenveränderung dieselbe ist wie für die drei Grundfarben, so drückt sich dies aus in einem symmetrischen Bau dieses Ellipsoids in bezug auf die drei Koordinatenachsen. Die drei Achsen des Ellipsoids laufen dann den drei Koordinatenachsen parallel. Es ergibt sich also:

(9) $$a_{12} = a_{23} = a_{31} = 0,$$

wenn

$$h = x_1 + x_2 + x_3$$

ist.

4. Schließlich müssen wir der folgenden Tatsache Rechnung tragen. Von zwei gleichen Farben kann man von einer „gleichen Helligkeitsempfindung“ reden und jeder wird wissen, was man damit meint. Was aber versteht man unter der gleichen Helligkeitsempfindung von zwei sehr verschiedenen Farben, z. B. rot und grün? Es hat viele Forscher gegeben, die die Existenz eines derartigen Begriffes leugneten, die Möglichkeit einer heterochromen Einstellung auf die gleiche Helligkeitsempfindung verneinten. Mit der verhältnismäßig großen Sicherheit, welche König bei seinen Einstellungen erreicht hat, schien der Begriff „gleiche Helligkeitsempfindung“ zweier verschiedener Farben doch wohl ein eindeutig bestimmter Begriff, der wohl mit dem Begriff der „größten Ähnlichkeit“ zwischen beiden Farben identisch gestellt werden konnte.

Um also Homogenität zwischen gleichen und verschiedenen Farben zu erreichen, muß in dem Farbenraume derjenige Punkt eines Farbenvektors, welcher in der „geringsten Entfernung“ (größte Ähnlichkeit) eines anderen Farbenpunktes liegt, dieselbe Helligkeitsempfindung geben wie dieser Farbenpunkt.

Mathematisch läßt sich diese vierte Bedingung auf diese Weise formulieren:

Wenn ein Punkt K_1 fest ist und ein Punkt K_2 sich längs seinem Vektor bewegt, so muß der kürzeste Abstand $K_1 K_2$ erreicht sein, wenn K_2 in dem Punkte angekommen ist, wo das Potential h dasselbe ist wie in K_1.

Diese Bedingung ist erfüllt, wenn ds^2 von der Form ist:

$$(10)\qquad ds^2 = dH^2 + f_1(y,z)\,dy^2 + f_2(y,z)\,dy\,dz + f_3(y,z)\,dz^2,$$

worin

$$y = \frac{x_1}{x_3}, \quad z = \frac{x_2}{x_3}.$$

Denn in diesem Falle ist die Entfernung $K_1 K_2$

$$(11)\quad \begin{cases} s = \displaystyle\int_{K_1}^{K_2} \sqrt{\left(\frac{dH}{dz}\right)^2 + f_1(y,z)\left(\frac{dy}{dz}\right)^2 + f_2(y,z)\frac{dy}{dz} + f_3(y,z)} \cdot dz, \\ s = \displaystyle\int_{K_1}^{K_2} \sqrt{\left(\frac{dH}{dz}\right)^2 + f(y',y,z)} \cdot dz = \int_{K_1}^{K_2} F\,dz \end{cases}$$

längs der Kurve integriert, die s Minimum macht. Dieses Problem der Variationsrechnung wird gelöst mit Hilfe der Eulerschen Gleichungen. Die betreffende Kurve, die geodätische Linie, wird bestimmt durch:

(I) $$\frac{\partial F}{\partial H} - \frac{d}{dz}\,\frac{\partial F}{\partial H'} = 0$$

(II) $$\frac{\partial F}{\partial y} - \frac{d}{dz}\,\frac{\partial F}{\partial y'} = 0$$

worin $H' = \frac{dH}{dz}$, $y' = \frac{dy}{dz}$.

Wir können hieraus die Form der Gleichung der geodätischen Linie finden, ohne daß wir die Form der Funktionen f und H kennen.

Aus (I) geht nl. hervor, da $\frac{\partial F}{\partial H} = 0$ ist,

$$\frac{\partial F}{\partial H'} = \frac{1}{c},$$

also

$$H' = c\sqrt{H'^2 + f(y', y, z)}$$

$$H' = \sqrt{\frac{c^2}{1 - c^2}\, f(y', y, z)}$$

(III) $$H = C_1 \int \sqrt{f(y', y, z)}\, dz + C_2 .$$

Hiermit ist auch F als Funktion von y', y und z bestimmt.

Wenn wir diese Funktion für F substituieren in der Gleichung (II), so entsteht eine Differentialgleichung, die führt zu einem Zusammenhang zwischen y und z:

(IV) $$Z(y, z) = 0 .$$

Wenn wir

$$\int \sqrt{f}\, dz = Y(y, z)$$

nennen, so wird die geodätische Linie also dargestellt durch die Gleichungen

$$\begin{cases} H = C_1 Y + C_2 , \\ Z = 0 . \end{cases}$$

Dies ist eine Gerade in dem (H, Y, Z)-Raum, welcher letztere also euklidisch ist. Die Entfernung $K_1 K_2$ ist gegeben durch

$$S^2 = (H_1 - H_2)^2 + (Y_1 - Y)^2 .$$

Wenn K_2 sich längs seinem Vektor bewegt, also längs $y =$ konstant, $z =$ konstant, also längs der Linie

$$\begin{cases} Y = \text{konstant} \\ Z = 0, \end{cases}$$

so ist der *Abstand s Minimum,* wenn

$$H_1 = H_2,$$

also wenn die Helligkeiten h der beiden Farben einander gleich sind. Q. E. D.

Mit Hilfe der oben ermittelten Transformation stellt es sich also heraus, daß das Linienelement aufgefaßt werden kann als die Summe einer Helligkeitsveränderung und einer Farbenveränderung.

Die gestellte Bedingung ist also erfüllt, wenn das Linienelement von der Form (10) ist. Dies legt den Koeffizienten a_{12}, a_{23} und a_{31} folgende Beschränkung auf [vgl. (7)]:

$$(12) \qquad \begin{cases} a_{12} = \dfrac{\partial H}{\partial x_1} \cdot \dfrac{\partial H}{\partial x_2} - \dfrac{1}{x_3{}^2} g_{12} \\ a_{23} = \dfrac{\partial H}{\partial x_2} \cdot \dfrac{\partial H}{\partial x_3} - \dfrac{1}{x_3{}^2} g_{23} \\ a_{31} = \dfrac{\partial H}{\partial x_3} \cdot \dfrac{\partial H}{\partial x_1} - \dfrac{1}{x_1{}^2} g_{31}. \end{cases}$$

Hierin stellt g eine Funktion des Verhältnisses der Koordinaten vor. Nach (8) und (9) ist:

$$0 = D^2 \frac{1}{(x_1 + x_2 + x_3)^2} - \frac{1}{x_3{}^2} g_{12}$$

$$0 = D^2 \frac{1}{(x_1 + x_2 + x_3)^2} - \frac{1}{x_3{}^2} g_{23}$$

$$0 = D^2 \frac{1}{(x_1 + x_2 + x_3)^2} - \frac{1}{x_1{}^2} g_{31}$$

so daß

$$(13) \qquad \begin{cases} a_{12} = \dfrac{\partial H}{\partial x_1} \cdot \dfrac{\partial H}{\partial x_2} - \dfrac{D^2}{(x_1 + x_2 + x_3)^2} \\ a_{23} = \dfrac{\partial H}{\partial x_2} \cdot \dfrac{\partial H}{\partial x_3} - \dfrac{D^2}{(x_1 + x_2 + x_3)^2} \\ a_{31} = \dfrac{\partial H}{\partial x_3} \cdot \dfrac{\partial H}{\partial x_1} - \dfrac{D^2}{(x_1 + x_2 + x_3)^2}. \end{cases}$$

Aus (6) folgen dann die andern Koeffizienten

$$(14)\quad \begin{cases} a_{11} = \left(\dfrac{\partial H}{\partial x_1}\right)^2 + \dfrac{D^2}{(x_1+x_2+x_3)^2}\cdot\dfrac{x_2+x_3}{x_1} \\ a_{22} = \left(\dfrac{\partial H}{\partial x_2}\right)^2 + \dfrac{D^2}{(x_1+x_2+x_3)^2}\cdot\dfrac{x_3+x_1}{x_2} \\ a_{33} = \left(\dfrac{\partial H}{\partial x_3}\right)^2 + \dfrac{D^2}{(x_1+x_2+x_3)^2}\cdot\dfrac{x_1+x_2}{x_3}\,. \end{cases}$$

Hiermit sind die Koeffizienten in der Form für das Linienelement ds bestimmt, wenn man die Helligkeitsempfindung H als Funktion der drei Koordinaten kennt.

Wir wollen diesen Paragraphen schließen mit einer Annahme über diesen Helligkeitsausdruck.

Wenn $x_2 = 0$, $x_3 = 0$ ist, so zeigt es sich, daß

$$\sqrt{a_{11}} = \frac{\partial H}{\partial x_1} = D\,\frac{\partial \lg h}{\partial x_1}$$

ist, also

$$\left[h = e^{\int \frac{\sqrt{a_{11}}}{D}\cdot dx_1}\right]_{\substack{x_2=0\\x_3=0}}$$

als *einfachste* Annahme für eine Helligkeitsfunktion können wir annehmen, daß

$$\left[a_{11} = \frac{D^2}{x_1^2}\right]_{\substack{x_2=0\\x_3=0}}.$$

Also

$$\left[h = x_1\right]_{\substack{x_2=0\\x_3=0}}.$$

Aus analogen Beweisführungen für a_{22} bei $x_1 = 0$, $x_3 = 0$ und für a_{33} bei $x_1 = 0$, $x_2 = 0$ folgt dann

$$(15)\qquad h = x_1 + x_2 + x_3\,.$$

Es hat sich herausgestellt, daß diese Helligkeitsfunktion nicht vollkommen von den Experimenten Rechenschaft geben kann. Das Purkinjesche Phänomen konnte nämlich hiermit nicht erklärt werden.

Zu diesem Zwecke versuchen wir nun die *folgende einfachste Annahme*:

$$\left[a_{11} = \frac{R^2}{x_1^2}\right]_{\substack{x_2=0\\x_3=0}} \qquad \left[a_{22} = \frac{G^2}{x_2^2}\right]_{\substack{x_1=0\\x_3=0}} \qquad \left[a_{33} = \frac{B^2}{x_3^2}\right]_{\substack{x_1=0\\x_2=0}},$$

woraus

$$\left[h = x_1^{R/D}\right]_{\substack{x_2=0\\x_3=0}} \text{ usw.}$$

Diese Annahme führt zu

$$h = x_1^{R/D} + x_2^{G/D} + x_3^{B/D}\,. \tag{16}$$

Im folgenden wollen wir untersuchen, ob diese Helligkeitsfunktion der Praxis besser entpricht.

§ 2

Wie gesagt, sind die Koordinaten $x_1\ x_2\ x_3$ ein Maß für die drei Grundfarbenmengen, aus denen man sich eine Farbenempfindung aufgebaut denken kann. Es sind Lichtenergiemengen und zwar gewisse Fraktionen der totalen vom Auge aufgefangenen Energiequantität ε. Wir können also schreiben

$$x_1 = \frac{\varrho\,\varepsilon}{\varepsilon_0}\,, \quad x_2 = \frac{\gamma\,\varepsilon}{\varepsilon_0}\,, \quad x_3 = \frac{\beta\,\varepsilon}{\varepsilon_0}\,, \tag{17}$$

worin ϱ also der Bruchteil der Energie ε bezeichnet, der verantwortlich ist für die Quantität Grundrot, γ für die Quantität Grundgrün und β für die Quantität Grundblau, während ε_0 die Einheit ist, in welcher die Energie ausgedrückt wird. Wir bezeichnen diese Fraktionen mit dem Namen *„wirksame Energie"* des Lichtes. Die *Farbe* des Lichtes wird dann bestimmt durch das Verhältnis

$$\varrho:\gamma:\beta.^{1)}$$

---

1) Es entspricht genauer dem Experiment, wenn man den Koordinaten die Bedeutung

$$\left\{\begin{aligned} x_1 &= \left(\varrho - \frac{r}{\varepsilon} + \frac{r\,\varepsilon}{F}\right)\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}\,; \quad x_2 = \left(\gamma - \frac{g}{\varepsilon} + \frac{g\,\varepsilon}{F}\right)\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}\,;\\ x_3 &= \left(\beta - \frac{b}{\varepsilon} + \frac{b\varepsilon}{F}\right)\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}\end{aligned}\right. \tag{17*}$$

gibt. Hierin sind r, g und b sehr klein und F ist ein derartiger Faktor, daß meistens $-\frac{r}{\varepsilon} + \frac{r\,\varepsilon}{F}$ neben ϱ vernachlässigt werden darf und ebenso $-\frac{g}{\varepsilon} + \frac{g\,\varepsilon}{F}$ neben γ und $-\frac{b}{\varepsilon} + \frac{b\,\varepsilon}{F}$ neben β. Wenn aber die Energie immer größer wird, kommt ein Augenblick, in dem das Glied $\frac{r\,\varepsilon}{F}$ anfängt in Betracht zu kommen. Die zunehmende Energie erhält schließlich Werte, in denen nun ϱ in bezug auf $\frac{r\,\varepsilon}{F}$ vernachlässigt werden kann;

Diese drei Mengen wirksamer Energie verursachen jed einen Reiz, und die Summe dieser drei Reize ist dann verantwortlich für die Lichtempfindung im Gehirn:

$$h = h_\varrho + h_\gamma + h_\beta . \tag{18}$$

Die Auffassung, der man bis jetzt gehuldigt hat, kann also folgendermaßen charakterisiert werden: die prozentuale Veränderung des „roten“ Reizes h_ϱ wird derjenigen der „roten“ wirksamen Energie $\varrho\,\varepsilon$ *gleich*gesetzt.

Die von uns vorgeschlagene Formulierung bedeutet eine *Proportional*setzung dieser beiden.

$$\left\{\begin{aligned} D\frac{d\,h_\varrho}{h_\varrho} &= R\frac{d\varepsilon}{\varepsilon} \\ D\frac{d\,h_\gamma}{h_\gamma} &= G\frac{d\varepsilon}{\varepsilon} \\ D\frac{d\,h_\beta}{h_\beta} &= B\frac{d\varepsilon}{\varepsilon} . \end{aligned}\right. \tag{19}$$

Die Empfindlichkeit für die nämliche prozentuale Energieveränderung ist für die drei Grundfarben *nicht* gleich groß. Wir setzen aber voraus, daß der Unterschied gering ist, daß also

$$\frac{R}{D}, \quad \frac{G}{D}, \quad \frac{B}{D}$$

---

ebenso γ in bezug auf $\frac{g\varepsilon}{F}$ und β in bezug auf $\frac{b\varepsilon}{F}$. In diesem Falle nähert sich die Farbe des Lichtes einem Grenzwert, der bestimmt wird durch $r:g:b$. Dieses Verhältnis stellt, wie aus Betrachtungen über d Schwellenwert folgt, Weiß vor.

Wenn aber die Energie so klein geworden ist, daß r/ε von derselben Ordnung geworden ist wie ϱ, so fängt dieses Glied an, seinen Einfluß geltend zu machen und es wird die Farbe des Lichtes veränderlich mit der Energie. Wenn schließlich die Energie so kl geworden ist, daß $\varrho \leqq \frac{r}{\varepsilon}$, also $\varrho\,\varepsilon \leqq r$ ist, so sind die Zapfen nicht mehr imstande, hiervon eine rote Grundfarbenempfindung nach dem Gehirn zu senden. Dieselbe Beweisführung gilt für Grün und Blau. Wir nennen r, g und b Schwellenwerte der roten, grünen und blauen wirksam Energie.

wenig von eins verschieden sind, so daß es begreiflich ist, daß die bis jetzt angewandte Formulierung in erster Annäherung entstanden ist.

Um prüfen zu können, ob diese Formulierung für die Helligkeit des Lichtes der Praxis entspricht und also vom Purkinjeschen Phänomen Rechenschaft geben kann, müssen wir diesen Ausdruck für H

$$\boxed{H = D \lg \frac{1}{d}\left[\left(\frac{\varrho s}{s_0}\right)^{\frac{R}{D}} + \left(\frac{\gamma s}{s_0}\right)^{\frac{G}{D}} + \left(\frac{\beta s}{s_0}\right)^{\frac{B}{D}}\right]} \tag{20}$$

in eine andere Form bringen.

Da wir angenommen haben, daß R/D, G/D und B/D wenig von der Einheit verschieden sind, stellen wir diese Faktoren vor durch

$$\frac{R}{D} = 1 + \varphi, \qquad \frac{G}{D} = 1 + \chi, \qquad \frac{B}{D} = 1 + \psi,$$

worin φ, χ und ψ klein sind in bezug auf eins.

Weiter wenden wir folgende Reihenentwickelung an

$$\left(\frac{s}{s_0}\right)^{\frac{R}{D}} = \frac{s}{s_0} \cdot \left(\frac{s}{s_0}\right)^{\varphi} = \frac{s}{s_0}\left(1 + \varphi \lg \frac{s}{s_0} + \frac{\varphi^2}{2}\left(\lg \frac{s}{s_0}\right)^2 + \cdots\right),$$

welche gilt für jeden endlichen Wert von $\varphi \lg \frac{s}{s_0}$.

Für $\left(\frac{s}{s_0}\right)^{\frac{G}{D}}$ und $\left(\frac{s}{s_0}\right)^{\frac{B}{D}}$ besteht eine analoge Reihenentwickelung.

Wenn wir nun weiter erwägen, daß

$$\lg(1 + x) = x - \frac{x^2}{2} + \ldots, \quad \text{wenn } -1 < x \leqq +1 \text{ ist}$$

und wenn wir schließlich

$$\varrho^{\frac{R}{D}} = \mathfrak{R}, \quad \gamma^{\frac{G}{D}} = \mathfrak{G}, \quad \beta^{\frac{B}{D}} = \mathfrak{B} \tag{21}$$

nennen, so können wir den Ausdruck für die Helligkeitsempfindung H wie folgt entwickeln:

$$H = D\left[\lg\frac{s}{s_0} + \lg\frac{1}{d}\left[\mathfrak{R}\left(\frac{s}{s_0}\right)^{\varphi} + \mathfrak{G}\left(\frac{s}{s_0}\right)^{\chi} + \mathfrak{B}\left(\frac{s}{s_0}\right)^{\psi}\right]\right]$$

$$= D\left(\left[\lg\frac{s}{s_0} + \lg\frac{1}{d} + \lg\left[\mathfrak{R} + \mathfrak{G} + \mathfrak{B} + (\mathfrak{R}\varphi + \mathfrak{G}\chi + \mathfrak{B}\psi)\lg\frac{s}{s_0}\right.\right.\right.$$

$$\left.\left. + \frac{1}{2}\left(\mathfrak{R}\varphi^2 + \mathfrak{G}\chi^2 + \mathfrak{B}\psi^2\right)\left(\lg\frac{s}{s_0}\right)^2 + \ldots\right]\right]$$

$$= D\left[\lg\frac{s}{s_0} + \lg\frac{\mathfrak{R}+\mathfrak{G}+\mathfrak{B}}{d} + \lg\left[1 + \frac{\mathfrak{R}\varphi+\mathfrak{G}\chi+\mathfrak{B}\psi}{\mathfrak{R}+\mathfrak{G}+\mathfrak{B}}\lg\frac{s}{s_0}\right.\right.$$

$$\left.\left. + \frac{1}{2}\,\frac{\mathfrak{R}\varphi^2 + \mathfrak{G}\chi^2 + \mathfrak{B}\psi^2}{\mathfrak{R}+\mathfrak{G}+\mathfrak{B}}\left(\lg\frac{s}{s_0}\right)^2 + \ldots\right]\right]$$

$$= D\left[\lg\frac{\mathfrak{R}+\mathfrak{G}+\mathfrak{B}}{d} + \lg\frac{s}{s_0} + \frac{\mathfrak{R}\varphi+\mathfrak{G}\chi+\mathfrak{B}\psi}{\mathfrak{R}+\mathfrak{G}+\mathfrak{B}}\lg\frac{s}{s_0} + \right.$$

$$\left. + \frac{1}{2}\,\frac{\mathfrak{R}\varphi^2+\mathfrak{G}\chi^2+\mathfrak{B}\psi^2}{\mathfrak{R}+\mathfrak{G}+\mathfrak{B}}\left(\lg\frac{s}{s_0}\right)^2 - \frac{1}{2}\left(\frac{\mathfrak{R}\varphi+\mathfrak{G}\chi+\mathfrak{B}\psi}{\mathfrak{R}+\mathfrak{G}+\mathfrak{B}}\lg\frac{s}{s_0}\right)^2 + \ldots\right]$$

$$= D\left[\lg\frac{\mathfrak{R}+\mathfrak{G}+\mathfrak{B}}{d} + \left(1 + \frac{\mathfrak{R}\varphi+\mathfrak{G}\chi+\mathfrak{B}\psi}{\mathfrak{R}+\mathfrak{G}+\mathfrak{B}}\right)\lg\frac{s}{s_0} + \right.$$

$$\left. + \frac{1}{2}\,\frac{\mathfrak{R}\mathfrak{G}(\varphi-\chi)^2 + \mathfrak{G}\mathfrak{B}(\chi-\psi)^2 + \mathfrak{B}\mathfrak{R}(\psi-\varphi)^2}{(\mathfrak{R}+\mathfrak{G}+\mathfrak{B})^2}\left(\lg\frac{s}{s_0}\right)^2 + \ldots\right].$$

Nennen wir

$$(22)\quad \left\{\begin{array}{l} \lg\dfrac{\mathfrak{R}+\mathfrak{G}+\mathfrak{B}}{d} = L \qquad 1 + \dfrac{\mathfrak{R}\varphi+\mathfrak{G}\chi+\mathfrak{B}\psi}{\mathfrak{R}+\mathfrak{G}+\mathfrak{B}} = M, \\ \dfrac{\mathfrak{R}\mathfrak{G}(\varphi-\chi)^2 + \mathfrak{G}\mathfrak{B}(\chi-\psi)^2 + \mathfrak{B}\mathfrak{R}(\psi-\varphi)^2}{(\mathfrak{R}+\mathfrak{G}+\mathfrak{B})^2} = N, \end{array}\right.$$

so kann die Helligkeitsempfindung dargestellt werden durch

$$(23)\quad \boxed{H = D\left[L + M\lg\frac{s}{s_0} + \frac{1}{2}N\left(\lg\frac{s}{s_0}\right)^2 + \ldots\right]}$$

wenn die Bedingung

$$-1 < \frac{\mathfrak{R}\varphi+\mathfrak{G}\chi+\mathfrak{B}\psi}{\mathfrak{R}+\mathfrak{G}+\mathfrak{B}}\lg\frac{s}{s_0}$$

$$+ \frac{1}{2}\,\frac{\mathfrak{R}\varphi^2+\mathfrak{G}\chi^2+\mathfrak{B}\psi^2}{\mathfrak{R}+\mathfrak{G}+\mathfrak{B}}\left(\lg\frac{s}{s_0}\right)^2 + \ldots \leqq +1$$

erfüllt ist oder in der Schreibweise von (22)

$$(24)\quad -1 < (M-1)\lg\frac{s}{s_0} + \frac{1}{2}\left(N-(M-1)^2\right)\left(\lg\frac{s}{s_0}\right)^2 \leqq +1.$$

Wir haben die Reihenentwickelung bis einschließlich das Quadrat von $\lg\frac{s}{s_0}$ fortgesetzt und dabei also angenommen, daß die dritten Potenzen von φ, χ und ψ schon so klein waren, daß die Glieder, in denen sie vorkamen, vernachlässigt werden durften. Die Frage, ob vielleicht noch höhere Potenzen als die zweite mitgenommen werden müssen, haben wir im folgenden Paragraphen untersucht. Bei der Prüfung unsrer Theorie durch Vergleichung mit den Tatsachen hat es sich dann herausgestellt, daß man bei den Quadraten von φ, χ und ψ stehen bleiben darf, um von der Wirklichkeit Rechenschaft geben zu können.

Schließlich bemerken wir noch, daß in Übereinstimmung mit der Anmerkung auf S. 39 die Formel (23) die Helligkeitsempfindung H genauer wiedergeben kann, wenn die Bedeutung von $\mathfrak{R}$, $\mathfrak{G}$ und $\mathfrak{B}$ ist:

$$(21^*)\quad \left\{ \begin{aligned} &\mathfrak{R} = \left(\varrho - \frac{r}{s} + \frac{r\,s}{F}\right)^{\frac{R}{D}}; \quad \mathfrak{G} = \left(\gamma - \frac{g}{s} + \frac{g\,s}{F}\right)^{\frac{G}{D}}, \\ &\qquad\qquad \mathfrak{B} = \left(\beta - \frac{b}{s} + \frac{b\,s}{F}\right)^{\frac{B}{D}}. \end{aligned} \right.$$

Bei sehr schwacher Energie werden $\mathfrak{R}$, $\mathfrak{G}$ und $\mathfrak{B}$ also veränderlich mit dieser.

§ 3. Königs Messungen über das Purkinjesche Phänomen

König[1] hat im Jahre 1891 Messungen über das Purkinjesche Phänomen veröffentlicht. Wir werden in diesem Kapitel untersuchen, ob seine Resultate übereinstimmen mit demjenigen, was man nach der von uns aufgestellten Theorie erwarten dürfte. Im Falle der Übereinstimmung werden wir versuchen, aus den genannten Messungen einige Zahlenwerte für die von uns eingeführten Größen zu gewinnen.

Wir müssen zu diesem Zwecke anfangen mit einer kurzen Übersicht der **Königschen** Untersuchungsmethode.

Er wählte in einem mit einer Spalte von bestimmter Breite erhaltenen Gaslichtspektrum die Helligkeit des Wellenlängengebietes 535 $\mu\mu$ als Vergleichungsobjekt und untersuchte, mit Hilfe eines zweiten Spektrums, welche Spaltbreite er für andere Gebiete einstellen mußte, um davon die nämliche Helligkeitsempfindung zu erhalten. Dies zu konstatieren ist außerordentlich schwierig, und erst nach viel Übung bekommt man einige Sicherheit in den Schätzungen. Wo eine Änderung der Spaltbreite allein nicht mehr gebraucht werden durfte, weil sonst das untersuchte Licht nicht mehr genügend monochromatisch sein würde, hat er andere Mittel angewandt, um die Energie meßbar zu verstärken, und danach diese Änderungen umgerechnet zu den theoretischen Spaltbreiten, aus denen man sie als entstanden betrachten konnte. Die Einzelheiten dieser Arbeitsmethode werden wir dahingestellt lassen und auch den von ihm gebrauchten Apparat nicht beschreiben, weil dies in seiner eignen Schrift ausführlich geschehen ist. Es genüge mitzuteilen, daß es ihm gelang eine Reihe „gleichwertiger Spaltbreiten“ zu erhalten für verschiedene Wellenlängen. Er wiederholte diese Messungen jedesmal bei einer anderen Energie von 535 *μμ*.

---

[1] A. **König**, Über den Helligkeitswert der Spektralfarben bei verschiedener absoluter Intensität. Ges. Abh. zur physiol. Optik. XX. Leipzig. 1903.

In Tab. 1 geben wir einige von seinen Resultaten. In den Spalten 2—9 findet man, jedesmal für eine andere Energie von 535 *μμ*, die gleichwertige Spaltbreite s_λ für die verschiedenen Wellenlängengebiete angegeben.

Tabelle 1

Gleichwertige Spaltbreiten s_λ, in die für 535 *μμ* ausgedrückt

μμ	A	B	C	D	E	F	G	H
650	87,57	13,86	5,978	1,948	0,991	0,667	0,547	0,420
605	8,600	4,291	2,078	0,869	0,451	0,321	0,289	0,274
555	1,232	1,069	1,037	0,876	0,702	0,621	0,603	0,590
535	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
490	2,996	3,057	3,332	4,934	7,971	8,91	9,58	10,06
470	6,486	7,220	7,748	11,033	20,71	22,95	26,65	
430	115,4	85,90	119,2	137,9	150,8			

Die Energie von 535 *μμ* im Falle A, welche wir mit s_A bezeichnen, war so klein, daß beinahe keine Farben mehr im Spektrum zu unterscheiden waren. Die Energie von 535 *μμ* im Falle B ist $2^4 \cdot s_A$ und diejenige für die Fälle C—H bzw. 2^8, 2^{10}, 2^{12}, 2^{14}, 2^{16} und $2^{18} \cdot s_A$.

In diesen Zahlenwerten ist das Purkinjesche Phänomen deutlich anwesend. Es würde nämlich erwarten lassen, daß die Gebiete, die mehr Grundrot enthalten als 535 *μμ*, bei einer Vergrößerung der Energie schneller heller werden als 535 *μμ* und also jedesmal eine kleinere Spaltbreite brauchen für die nämliche Helligkeitsempfindung als 535 *μμ* gibt, und daß für die Gebiete mit einer kleineren Rotresonanz als 535 $\mu\mu$ die erforderliche Spaltbreite immer größer sein würde.

Die in den drei oberen Reihen absteigenden, in den drei unteren Reihen aufsteigenden Zahlen in der Königschen Tabelle bestätigen diese Erwartung.

Diese Zahlenwerte gelten nur für den speziellen Fall eines Gaslichtspektrums, das mit bestimmter Dispersion erhalten wurde. Um sie hiervon unabhängig zu machen, müssen wir sie derart reduzieren, daß über das ganze Spektrum die Einheit der Spaltbreite eine nämliche Energiemenge repräsentiert. **König** hat die Energieverteilung in dem von ihm gebrauchten Spektrum mitgeteilt (vgl. Tab. 2), wodurch wir Gelegenheit hatten, die „gleichwertigen Spaltbreiten“ s_λ zu „gleichwertigen Energiemengen“ p_λ umzurechnen. Wir haben diese ausgedrückt in s_A als Einheit und die Logarithmen hiervon in Tab. 3 gegeben.

Tabelle 2

Energieverteilung im Gaslichtspektrum

$\mu\mu$	650	605	555	535	490	470	430
	3,88	3,99	1,48	1,00	0,370	0,251	0,114

Tabelle 3

Logarithmen der gleichwertigen Energiemengen in s_A als Einheit

$\mu\mu$	A	B	C	D	E	F	G	H
650	2,89	3,29	4,13	4,25	4,56	4,99	5,50	5,99
605	1,53	2,44	3,33	3,55	3,87	4,32	4,88	5,46
555	0,26	1,41	2,59	3,12	3,63	4,13	4,77	5,36
535	0,00	1,20	2,41	3,01	3,61	4,21	4,82	5,42
490	0,04	1,26	2,50	3,27	4,08	4,73	5,36	5,99
470	0,21	1,46	2,70	3,45	4,23	4,97	5,64	
430	1,12	2,19	3,54	4,21	4,35			

Hiermit haben wir alle Daten gesammelt, um unsre Theorie am Experimente verifizieren zu können.

Dazu fragen wir uns, welcher Zusammenhang nach der von uns im zweiten Kapitel entwickelten Theorie bestehen muß zwischen den „gleichwertigen Energiemengen“, d. h. zwischen den Energiemengen s_λ der verschiedenen Wellenlängengebiete, die dieselbe Helligkeitsempfindung $H_\lambda = H_{535}$ geben.

Der Entwickelung (23) auf S. 42 zufolge ist dieser Bedingung genügt, wenn

$$(25)\quad \begin{cases} L_\lambda + M_\lambda \lg \frac{s_\lambda}{s_0} + \frac{1}{2} N_\lambda \left(\lg \frac{s_\lambda}{s_0}\right)^2 \cdots \\ \quad = L_{535} + M_{535} \lg \cdot \frac{s_{535}}{s_0} + \frac{1}{2} N_{535} \left(\lg \frac{s_{535}}{s_0}\right)^2 \cdots \end{cases}$$

Hierin sind, wie wir gesehen haben, L, M und N Funktionen der Farben des Lichtes und der kleinen Größen φ, χ und ψ, die im Zusammenhang stehen mit der Empfindlichkeit des Auges für die drei Grundfarben. Der Koeffizient N, welcher die Quadrate von φ, χ und ψ enthält, ist schon eine sehr kleine Zahl und bevor wir die Reihenentwicklung weiter fortsetzen, wollen wir zuerst untersuchen, ob die oben gegebene Formulierung vielleicht schon genügend über die Königschen Resultate Rechenschaft geben kann.

Wenn wir Briggsche Logarithmen einführen und $\log \frac{s_\lambda}{s_0}$ durch

$$(26)\qquad \log \frac{s_\lambda}{s_A} + \log \frac{s_A}{s_0} = \log \frac{s_\lambda}{s_A} + f$$

ersetzen indem wir $\log e = m$ nennen, so geht (25) über in

$$(27)\quad \begin{cases} \left(L_\lambda + \frac{M_\lambda}{m} f + \frac{1}{2}\frac{N_\lambda}{m^2} f^2\right) + \left(\frac{M_\lambda}{m} + \frac{N_\lambda}{m^2} f\right) \log \frac{s_\lambda}{s_A} \\ \quad + \frac{1}{2}\frac{N_\lambda}{m^2}\left(\log \frac{s_\lambda}{s_A}\right)^2 = \left(L_{535} + \frac{M_{535}}{m} f + \frac{1}{2}\frac{N_{535}}{m^2} f^2\right) \\ \quad + \left(\frac{M_{535}}{m} + \frac{N_{535}}{m^2} f\right) \log \frac{s_{535}}{s_A} + \frac{1}{2}\frac{N_{535}}{m^2}\left(\log \frac{s_{535}}{s_A}\right). \end{cases}$$

Setzt man:

$$(28)\quad \begin{cases} \log \frac{s_{535}}{s_A} = \xi \qquad \frac{M_{535}}{m} + \frac{N_{535}}{m^2} f = D \qquad \frac{N_{535}}{m^2} = A \\ \log \frac{s_\lambda}{s_A} = \eta \qquad \frac{M_\lambda}{m} + \frac{N_\lambda}{m^2} f = E \qquad \frac{N_\lambda}{m^2} = C \\ 2\left(L_{535} + \frac{M_{535}}{m} f + \frac{1}{2}\frac{N_{535}}{m^2} f\right) \\ \qquad - 2\left(L_\lambda + \frac{M_\lambda}{m} f + \frac{1}{2}\frac{N_\lambda}{m^2} f\right) = F, \end{cases}$$

so erhält die Gleichung die Form

$$(29)\qquad A\xi^2 - C\eta^2 + 2D\xi - 2E\eta + F = 0.$$

Da, wie aus der Bedeutung von N in (22) erhellt, die Koeffizienten A und C positiv sind, ist (29) die Gleichung einer Hyperbel, deren Mittelpunkt als Koordinaten hat:

$$\xi_m = -\frac{D}{A}, \quad \eta_m = -\frac{E}{C}.$$

Weil A und D bloß abhängig sind von der Farbe von 535 $\mu\mu$ und also konstant sind, bestimmen die Gleichungen (23)

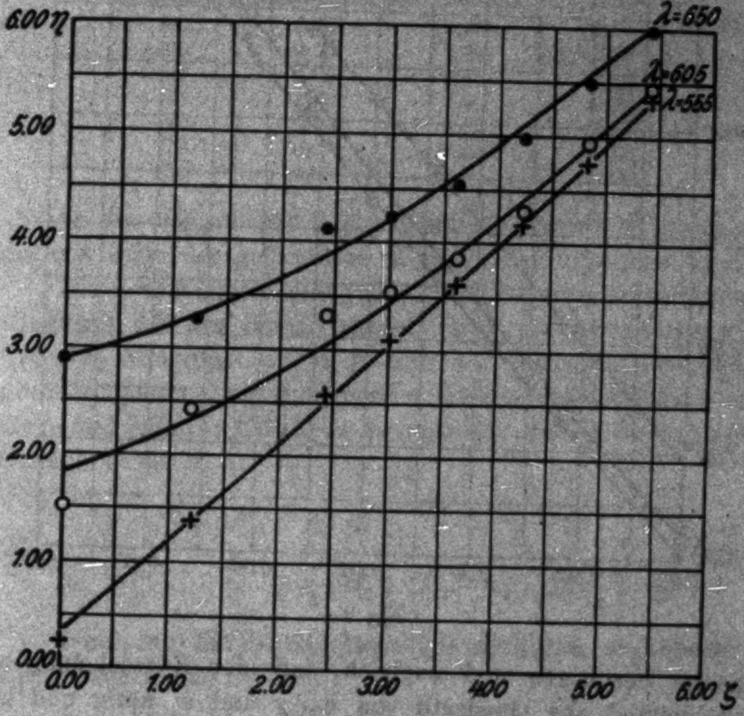


Fig. 1

für die verschiedenen Wellenlängen ein System von Hyperbeln, deren Mittelpunkte und Scheitel auf der Linie

$$\xi = -\frac{D}{A}$$

liegen.

In den Figg. 1 und 2 haben wir die der Tab. 3 entnommenen Koordinaten ξ und η gegeneinander abgesetzt. Es stellte sich in der Tat als möglich heraus, durch die so erhaltenen Punkte Hyperbeln zu ziehen, welche den oben gefundenen Anforderungen genügen.

Hiermit ist also bewiesen, daß die Resultate der Königschen Experimente die von uns im zweiten Kapitel entwickelte

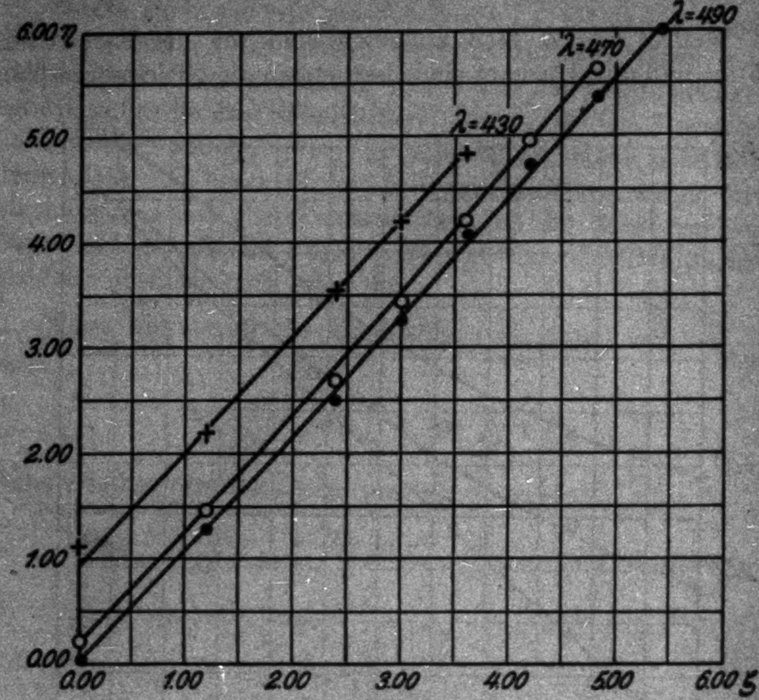


Fig. 2

Theorie bestätigen und zugleich, daß eine Entwickelung bis einschließlich die Quadrate von φ, χ und ψ nötig und genügend ist.

Einige quantitative Ergebnisse

Um zwischen Königs Punkte jedesmal so genau als möglich eine Hyperbel zu legen, zogen wir zunächst annähernd eine Kurve hindurch. Dieser Kurve wurden vier ungefähr äquidistante Punkte entlehnt, und ihre Koordinaten in die Gleichung (23) eingeführt, um davon die Konstanten zu berechnen. Indem wir jedesmal die Kurve, die wir annähernd durch die Punkte gezogen hatten, ein wenig variierten, haben wir schließlich ein System von Hyperbeln erhalten, deren Mittelpunkte dieselbe Abszisse haben. Weil auch dies noch auf verschiedene Weisen zustande zu bringen war, haben wir schließlich eine Wahl treffen müssen, und so sind wir zu den in Tab. 4 angegebenen Werten für die Konstanten gekommen.

Tabelle 4

λ	$\frac{C}{A}$	$\frac{2E}{A}$	$\frac{F}{A}$
650	0,43	11,75	37,58
605	0,79	7,80	17,00
555	1,09	8,55	1,45
535	1,00	8,50	0,00
490	0,75	8,50	0,17
470	0,67	8,22	0,70
430	0,85	1,80	2,50

In den Figg. 1 und 2 haben wir die Hyperbeln gezeichnet, die mit Hilfe der gefundenen Koeffizienten berechnet sind.

Die Reihenentwickelung (23) S. 42 führt also zur Übereinstimmung mit den Experimenten. Weil die Formulierung des Begriffes Helligkeit im § 1 sich auf plausible Erwägungen gründet, glauben wir annehmen zu dürfen, daß für jede Wellenlänge und jede von König verwendete Energie der Bedingung (24) Genüge geleistet ist.

$$(24)\quad \left\{\begin{aligned} & -1 < [M_\lambda - 1] \lg \frac{s}{s_0} \\ & \qquad + \frac{1}{2}[N_\lambda + (M_\lambda - 1)^2]\left(\lg \frac{s}{s_0}\right)^2 \leqq +1. \end{aligned}\right.$$

Wenn wir die Terminologie (28) einführen, so können wir hierfür schreiben

$$\begin{aligned} -1 < & \left[\left(\frac{1}{m}\frac{E}{A} - \frac{1}{m}\frac{C}{A} f\right) N_{535} - 1\right]\left[\frac{1}{m}\left(\log \frac{s}{s_A} + f\right)\right] \\ & + \frac{1}{2}\left[\frac{C}{A} N_{535} + \left[\left(\frac{1}{m}\frac{E}{A} - \frac{1}{m}\frac{C}{A} f\right) N_{535} - 1\right]^2\right] \\ & \cdot \left[\frac{1}{m}\left(\log \frac{s}{s_A} + f\right)\right]^2 \leqq +1. \end{aligned}$$

Die größte von König verwendete Energie bleibt unter dem Wert:

$$\log \frac{s}{s_A} = 6{,}00.$$

Wenn wir diesen Wert einführen und weiter der Kürze halber

$$\frac{f}{m} = g, \quad \frac{1}{m}\left(\frac{E}{A} - \frac{C}{A} f\right) = p, \quad \frac{1}{m}(6{,}00 + f) = q$$

nennen, so ist also der Bedingung

$$(30) \quad \left\{ \begin{aligned} -1 < \tfrac{1}{2} p^2 q^2 N_{535}^2 + \left(p q + \tfrac{1}{2}\,\tfrac{C}{A} q^2 - p q^2\right) N_{535} \\ + \tfrac{1}{2} q^2 - q \leqq +1 \end{aligned} \right.$$

Genüge geleistet.

Obgleich es nicht möglich ist, aus dieser Bedingung die Größen N_{535} und g zu bestimmen, setzt sie uns doch instand, dafür plausible Werte anzugeben.

Wir können für g einen bestimmten Wert annehmen und für eine bestimmte Wellenlänge berechnen, welche Werte N_{535} haben muß, damit die Form (30) gleich +1 und −1 wird. Wenn wir versuchen, diese gleich −1 zu machen, so zeigt es sich, daß dies nicht möglich ist für reelle Werte von N_{535}. Wir brauchen also bloß eine Gleichsetzung mit +1 weiter zu untersuchen und bestimmen die Werte N_{535} bei einigen Annahmen für g. Für jede Wellenlänge der Tab. 4 finden wir eine Kurve, welche die zueinander gehörigen Werte von g und N_{535} gibt. Wir geben die Kurven für die beiden äußersten Wellenlängen, 430 $\mu\mu$ und 650 $\mu\mu$. Die möglichen Werte von

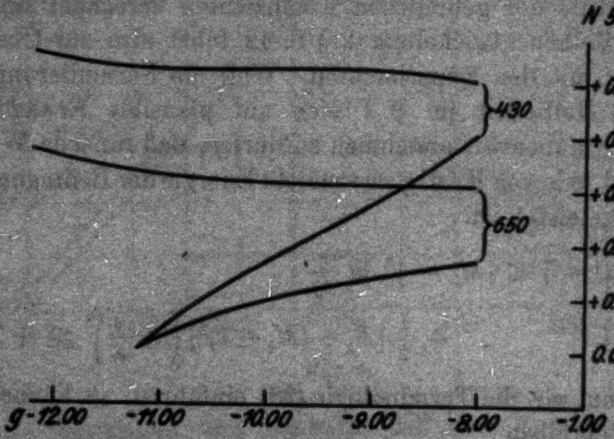


Fig. 8

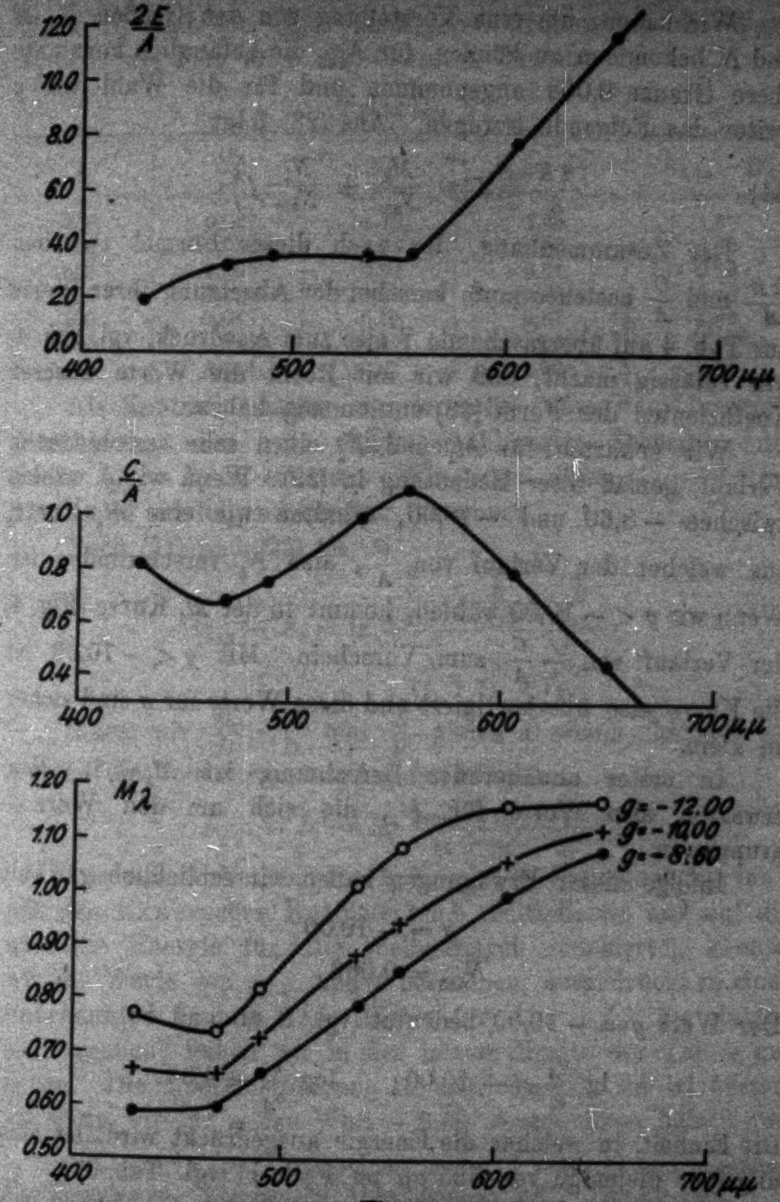


Fig. 4

N_{535} liegen offenbar innerhalb des Teiles der Ebene, der durch die Kurven aller Wellenlängen eingeschlossen wird (vgl. Fig. 3).

Je kleiner g ist, für ein um so größeres Energiegebiet gilt die Bedingung (30).

Wir haben, um eine Vorstellung von den Größen L, M und N bekommen zu können, für N_{535} die anfänglich konstante obere Grenze 0,068 angenommen und für die Wahl von g weiter das Folgende erwogen. Aus (28) folgt

$$\frac{2E}{A} = 2\left(m\frac{M_\lambda}{N_{535}} + \frac{N_\lambda}{N_{535}} f\right). \tag{31}$$

Der Zusammenhang, der nach dieser Formel zwischen $\frac{2E}{A}$ und $\frac{C}{A}$ bestehen muß, kam bei der Absetzung ihrer Werte aus Tab. 4 auf überraschende Weise zum Ausdruck, vgl. Fig. 4, was zulässig macht, daß wir mit Recht die Werte unserer Koeffizienten der Form (28) entnommen haben.

Wir erwarten für M_λ und N_λ einen sehr verschiedenen Verlauf, gemäß ihrer Bedeutung in (22). Wenn wir g wählen zwischen $-8{,}60$ und $-10{,}00$, erhalten wir eine M_λ-Kurve, aus welcher der Verlauf von $\frac{C}{A}$, also N_λ verschwunden ist. Wenn wir $g < -10{,}00$ wählen, kommt in der M_λ-Kurve (Fig. 4) der Verlauf von $-\frac{C}{A}$ zum Vorschein. Mit $g < -10{,}00$ ist die Kurve also überkorrigiert und diese Werte für g sind sicher zu klein.

In erster annähernder Berechnung ist $M_\lambda = 1$. Wir erwarten also Werte für M_λ, die sich um den Wert 1 gruppieren.

Infolge dieser Erwägungen haben wir schließlich gewählt

$$g = -10{,}00,$$
$$N_{535} = 0{,}068.$$

Der Wert $g = -10{,}00$ bedeutet (vgl. S. 46 und 50)

$$\lg\frac{e_A}{e_0} = -10{,}00; \qquad \log\frac{e_0}{e_A} = 4{,}34.$$

Die Einheit, in welcher die Energie ausgedrückt wird, ist also ungefähr diejenige von 535 $\mu\mu$ im Falle F (vgl. Tab. 3).

Mit den gefundenen Werten für g und N_{535} haben wir aus der Tab. 4 und aus (28) die Größen N_λ, M_λ und $L_{535} - L_\lambda$ berechnet und in der Tab. 5 wiedergegeben.

Die Werte M_λ sind wenig von eins verschieden und sind in der Tat am größten für die langen Wellenlängen. Die

Werte N_λ sind von einer niedrigeren Ordnung als die Werte $M_\lambda - 1$, wie man nach (22) erwarten durfte.

Tabelle 5

λ	N_λ	M_λ	$L_{535} - L_\lambda$	$L'_{535} - L'_\lambda$
650	0,027	1,12	2,05	1,69
605	0,050	1,06	1,12	0,33
555	0,069	0,94	−0,11	−0,13
585	0,063	0,88	0,00	0,00
490	0,047	0,73	0,81	1,86
470	0,048	0,66	1,30	2,33
430	0,054	0,67	1,96	2,84

Als Kontrolle haben wir versucht, wenigstens in erster Annäherung, eine vom obigen unabhängige Schätzung der Größe $L_{535} - L_\lambda$ zu erhalten. Wir haben diese $L'_{535} - L'_\lambda$ genannt und sie folgendermaßen berechnet.

Nach (21) und (22) ist

$$L_{535} - L_\lambda = \lg \frac{\varrho_{535}^{\frac{R}{D}} + \gamma_{535}^{\frac{G}{D}} + \beta_{535}^{\frac{B}{D}}}{\varrho_\lambda^{\frac{R}{D}} + \gamma_\lambda^{\frac{G}{D}} + \beta_\lambda^{\frac{B}{D}}}.$$

Indem wir $\frac{R}{D}$, $\frac{G}{D}$ und $\frac{B}{D}$ gleich 1 setzen, können wir hiervon eine erste Annäherung berechnen:

$$L'_{535} - L'_\lambda = \lg \frac{\varrho_{535} + \gamma_{535} + \beta_{535}}{\varrho_\lambda + \gamma_\lambda + \beta_\lambda}.$$

Aus den Ordinaten der Königschen Grundfarbekurven[1]) mit den Exnerschen Koeffizienten[2]) multipliziert und auf die nämliche Energie für alle Wellenlängen reduziert[3]), können wir die Werte von ϱ, γ und β berechnen, ausgedrückt in einer unbekannten Einheit. Die Werte für $L'_{535} - L'_\lambda$, die daraus sich ergaben, haben wir in der letzten Spalte der Tab. 5 gegeben. Die Übereinstimmung ist befriedigend; sie ist besser, als wenn wir für g den Wert $-8,60$ angenommen hätten und die Abweichung ist in der Richtung, die man erwarten kann. Dies gibt Vertrauen zu den gemachten Annahmen.

---

[1]) A. König, Die Grundempfindungen in normalen und anomalen Farbensystemen. Gesammelte Abhandlungen XXI. Leipzig 1903.

[2]) F. Exner, Zur Kenntnis der Grundempfindungen im Helmholtzschen Farbensystem. Sitz.-Ber. d. Akad. d. Wiss. Wien IIa 129. S. 27. 1920.

[3]) Wir verwendeten hierfür die von F. Aigner gegebene Energieverteilung im Sonnenspektrum. Sitz.-Ber. d. Akad. d. Wiss. Wien IIa 131. S. 304. Tab. 4. 1922.

Wenn also Tab. 5 auch nicht die genauen Werte gibt für die von uns im zweiten Kapitel eingeführten Koeffizienten, so dürfen wir doch konkludieren, daß sie sehr plausibel sind.

Wir schließen diesen Paragraph mit folgenden Ergebnissen:

1. Die von uns entworfene Theorie hat Existenzberechtigung.
2. Tab. 5 gibt plausible Werte für die von uns eingeführten Größen.
3. Die heterochromen Königschen Helligkeitsvergleichungen sind zuverlässig, eine derartige heterochrome Vergleichung ist also möglich und die Helligkeit einer Farbe ist ein mathematisch definierbarer Begriff.1)

Zusammenfassung

Die von E. Schrödinger gegebene Farbenmetrik wurde abgeleitet, ohne dabei die Helligkeit als Funktion der drei Grundempfindungen als Postulat vorauszusetzen.

Aus einer ersten, der Einfachheit halber gemachten Supposition folgte die von Schrödinger benutzte Helligkeitsfunktion

$$h = x_1 + x_2 + x_3 ,$$

welche jedoch, wie er selber ausdrücklich betont hat, nur als eine Annäherung zu betrachten ist, indem sie das Purkinjesche Phänomen nicht zu erklären vermag.

Die nächsteinfache Annahme führte zu einer zweiten Helligkeitsfunktion:

$$h = x_1^{\frac{R}{D}} + x_2^{\frac{G}{D}} + x_3^{\frac{B}{D}} ,$$

welche, wie mit Hilfe der empirischen Daten von A. König gezeigt wurde, das Purkinjesche Phänomen zu erklären imstande ist.

Diese zweite Funktion steht auch mit astronomischen Beobachtungen in Einklang.

Mit großer Anerkennung möchte ich die Hilfe erwähnen, die Hr. Prof. Dr. L. S. Ornstein mir in freundlichster Weise bei meiner Arbeit geleistet hat.

---

1) Vgl. S. 32.

(Eingegangen 4. Juli 1928)

3. *Theorie der Beugung von Elektronen an Kristallen;*

von H. Bethe

§ 1. Der Brechungsindex für de Brogliewellen

In der letzten Zeit ist die Wellennatur des Elektrons mehrfach durch schöne experimentelle Untersuchungen direkt nachgewiesen worden. Bei all diesen Experimenten handelt es sich um die *Kristallbeugung* von Elektronen entweder an *Einkristallen* [Davisson und Germer[1])] oder an *mikrokristallinen* Metallen [Thomson[2]), Rupp[3])]. Wir werden uns hier hauptsächlich mit der theoretischen Deutung der erstgenannten Arbeiten beschäftigen, doch sind die Resultate auch zum Teil auf die Beugung an unregelmäßig geordneten Mikrokristallen anwendbar.

In den Versuchen von Davisson und Germer fällt ein Elektronenstrahl homogener Geschwindigkeit v senkrecht auf die (111)-Fläche (Oktaederfläche) eines Nickel-Einkristalls, und es werden die nach der Eintrittsseite zurück reflektierten Elektronen beobachtet. Dabei zeigt sich, daß die Reflexion, ebenso wie bei Röntgenstrahlen, *selektiv* erfolgt: Bei gegebener de Brogliescher Wellenlänge $\Lambda = \frac{h}{m v}$ (mit anderen Worten gegebener Geschwindigkeit v) des einfallenden Strahls findet im allgemeinen nur eine kontinuierliche Streuung nach *allen* Richtungen statt, und nur für einige *diskrete* einfallende Wellenlängen werden die Elektronen vorzugsweise in eine *bestimmte* Richtung[4]) bzw. mehrere symmetrisch gelegene Richtungen ab-

---

1) C. J. Davisson u. Germer, Nature 119. S. 558. 1927; Phys. Review 30. S. 705. 1927; Proc. Nat. Ac. Amer. 14. S. 317. 1928. (D. u. G. I, II, III.)

2) G. P. Thomson, Proc. Roy. Soc., A., 117. S. 600. 1928.

3) E. Rupp, Ann. d. Phys. 85. S. 981. 1928.

4) Die Richtung des reflektierten Strahls geben wir an durch den Winkel Θ zwischen ihm und der Kristallnormalen, sowie durch einen Azimutalwinkel φ. Letzteren bezeichnen wir mit Davisson und Germer durch die Millerschen Indizes der einfachsten Kristallfläche, deren Normale

gebeugt. Aus dieser Erscheinung der selektiven Reflexion läßt sich schließen, daß die Elektronenwellen am *Raumgitter* des Nickelkristalls gebeugt werden.

Besteht so qualitativ betrachtet vollkommene Analogie zwischen der Reflexion von Elektronen und von Röntgenstrahlen, so ist quantitativ nur teilweise Analogie vorhanden: Die Beziehung zwischen der *Richtung* der gebeugten Strahlen und der de Broglieschen Wellenlänge im Vakuum, $\Lambda = \frac{h}{m v}$, bleibt unverändert

$$n \Lambda = d \sin\Theta , \tag{1}$$

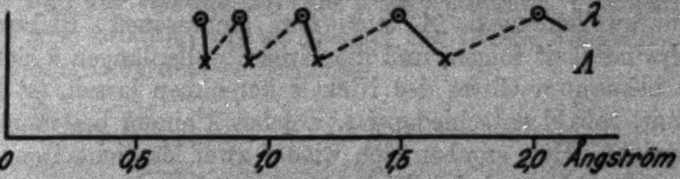
n ist dabei die Ordnung der Reflexion, d der Abstand zweier benachbarter, in der Kristalloberfläche senkrecht zur Reflexionsebene verlaufender Reihen von Atomen.[1] Die Beziehung (1) folgt unmittelbar aus der Gitterstruktur der Kristall*oberfläche*, die ja ein einfaches Flächengitter bildet, vermittels der gewöhnlichen wellenkinematischen Überlegung, die zur Ableitung der Beugungsbilder eines Strich- bzw. Flächengitters verwandt wird; sie ist ganz unabhängig von den Beugungsphänomenen im *Inneren* des Kristalls. Letztere kommen erst in Frage für die Erklärung der *selektiven* Reflexion bzw. die Bestimmung der Größe der Wellenlängen, welche selektiv reflektiert werden können. Bezüglich dieser Größe besteht nun aber bekanntlich eine *Diskrepanz* zwischen den Wellenlängen Λ, die man nach der de Broglieschen Gleichung aus der gemessenen Geschwindigkeit v der einfallenden Elektronen berechnet, und den nach der Laueschen Theorie der Raumgitterbeugung zu erwartenden selektiv reflektierbaren Wellenlängen λ; und zwar liegt jeweils eine beobachtete Wellenlänge Λ zwischen zwei nach der Gittertheorie zu erwartenden, wobei die längste beobachtete Wellenlänge kürzer ist als die längste in jedem einzelnen Azimut zu erwartende. Fig. 1 stellt diese Verhältnisse schematisch dar.

---

in der durch einfallenden und reflektierten Strahl gelegten Reflexionsebene liegt. Für längere Elektronenwellen kommt selektive Reflexion hauptsächlich im (100)-Azimut ($\varphi = 0, 120, 240^\circ$), im (111)-Azimut ($\varphi = 60, 180, 300^\circ$) und im (110)-Azimut ($\varphi = 30, 90, 150, 210, 270, 330^\circ$) in Betracht.

[1] Ni hat bekanntlich ein kubisch-flächenzentriertes Gitter (Seite des Elementarwürfels 3,52 AE.), und es sind daher in einer Oktaeder-[(111)]-Fläche die Atome in Form gleichseitiger Dreiecke angeordnet. Für die Reflexion im (100)- und (111)-Azimut wirken die Dreiecks*seiten*, für diejenige im (110)-Azimut die *Höhen* als „Gitterstriche."

Für die beobachtete Diskrepanz gibt es nun von vornherein zwei Erklärungsmöglichkeiten: Eine Veränderung der Kristalldimensionen oder aber der Wellenlänge der einfallenden Elektronen. **Davisson** und **Germer** zogen zunächst rein phänomenologisch die erste Erklärung heran1) und berechneten aus ihren Versuchen, daß die Abstände der zur Oberfläche parallelen Netzebenen in der Nähe der Kristalloberfläche auf 70—95 Proz. ihres normalen Wertes im Kristallinneren kontrahiert sein müßten, um der Abweichung in den selektiv reflektierbaren Wellenlängen Rechnung zu tragen. Natürlich kann einer solchen, mit der Elektronengeschwindigkeit außerordentlich stark (und noch dazu ganz unregelmäßig) variierenden Kontraktion des Kristalls eine Realität nicht zukommen, und der Kontraktionsfaktor war wohl auch von **Davisson** und **Germer** von vornherein nur als phänomenologische Beschreibung ihrer Versuche gedacht.



× Beobachtete Wellenlängen Λ (nach D. u. G. II) } im (111)-Azimut
⊙ Beugungstheoretisch erwartete Wellenlängen λ }
Die Verbindungslinien ——— kennzeichnen die „neue“, die Linien ------ die alte Zuordnung

Fig. 1

Die andere mögliche Annahme besteht darin, daß die Wellenlänge der de Brogliewelle, die außerhalb des Kristalls Λ beträgt, innerhalb desselben einen anderen Wert, λ, besitzt, d. h. daß dem Kristall ein Brechungsindex

$$\mu = \frac{\Lambda}{\lambda} \tag{2}$$

für de Brogliewellen zugeschrieben werden muß. Ein solcher Brechungsindex ist zunächst rein phänomenologisch von **Eckart**2) eingeführt worden. Verfasser3) hat unabhängig davon

---

1) Eine Arbeit von **Patterson** (Nature 120. S. 46. 1927) beschäftigt sich theoretisch mit der Möglichkeit eines Kontraktionsfaktors.

2) C. **Eckart**, Proc. Nat. Acad. Washington 12. S. 460. 1927.

3) H. **Bethe**, Naturwissenschaften 15. S. 787. 1927 (zitiert als „Bethe I“).

gezeigt, daß ein Brechungsindex direkt von der Wellenmechanik gefordert wird, und daß die Annahme eines solchen tatsächlich sich genau mit den Versuchsergebnissen deckt: Die Beziehung (1) zwischen Vakuumwellenlänge Λ und Beugungswinkel Θ bleibt erhalten, weil sie bereits allein aus der Oberflächenstruktur des Kristalls folgt, die Größe der selektiv reflektierbaren Wellenlängen dagegen, die eine Funktion des räumlichen Zusammenwirkens der Atome im Kristall*inneren* ist, wird natürlich durch einen dem Kristallinneren zugeschriebenen Brechungsindex beeinflußt.1) Denn es muß nunmehr natürlich die Wellenlänge λ im Kristall die aus der Gitterbeugungstheorie folgende Größe haben und nicht mehr die Vakuumwellenlänge Λ. Da nun die Vakuumwellenlängen Λ aus der gemessenen Elektronengeschwindigkeit folgen, und die Kristallwellenlängen λ sich aus dem bekannten Gitter des Nickels berechnen lassen, ist μ bestimmt, sobald entschieden ist, welches λ einem bestimmten Λ entspricht. Hier ergeben sich wieder zwei Möglichkeiten: Entweder man kann jeder Wellenlänge, welche nach den Beobachtungen selektiv reflektiert wird, die nächst *größere* in der Skala der Wellenlängen λ zuordnen, die nach der Gittertheorie selektiv reflektiert werden können. Diese Zuordnung, die in Fig. 1 punktiert angedeutet ist, wurde von Davisson und Germer2) zunächst vorgeschlagen und ergab Brechungsindizes $\mu < 1$. Hiergegen sprechen jedoch sehr schwerwiegende Bedenken, die zum großen Teil mit der gleich zu besprechenden wellenmechanischen Theorie des Brechungsindex zusammenhängen3), daneben aber auch noch der Umstand, daß bei $\mu < 1$ keine Elektronen streifend aus dem Kristall ins Vakuum treten dürften, während solche „grazing beams“ von Davisson und Germer beobachtet wurden.4) Infolgedessen lassen die Versuche von Davisson und Germer nur die Möglichkeit zu, die beobachteten Wellenlängen Λ jeweils mit der nächst *kleineren* zu erwartenden Wellenlänge λ in Beziehung zu setzen.

---

1) Vgl. H. Bethe I, a. a. O.

2) Die „neue Zuordnung“ wurde von Davisson und Germer II, Phys. Rev. 30. S. 705 als möglich, aber unwahrscheinlich hingestellt. Einer brieflichen Mitteilung von Anfang Juni 1928 nach haben sich D. und G. jetzt gleichfalls der neuen Zuordnung angeschlossen.

3) H. Bethe, Naturwissenschaften 16. S. 333. 1927. Zitiert als „Bethe II“.

4) Vgl. H. Bethe II, Naturwissenschaften 16.

Diese in Fig. 1 durch ausgezogene Linien angedeutete „neue“ Zuordnung ergibt Brechungsindizes $\mu > 1$.

Theoretisch folgt das Vorhandensein und die Größe des Brechungsindex ohne weiteres aus der Schrödingerschen Differentialgleichung, welcher das Elektron ja genügen muß. Wir schreiben diese für unsere Zwecke in der Form[1])

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2 m e}{h^2}(E+V)\psi = 0\,. \tag{3}$$

Hier bedeutet E das beschleunigende Potential, V das elektrostatische *Potential*, mithin $E\,e$ die Gesamtenergie und $-V\,e$ die potentielle Energie des Elektrons. Setzen wir im Vakuum $V = 0$, und im Kristall für die erste Näherung V konstant gleich V_0, so erhalten wir als Lösung der Differentialgleichung ebene Wellen mit den Wellenlängen

$$\left\{\begin{aligned} \Lambda &= \sqrt{\frac{h}{2\,m\,e\,E}} &&\text{im Vakuum und}\\ \lambda &= \sqrt{\frac{h}{2\,m\,e\,(E+V_0)}} &&\text{im Kristall.}\end{aligned}\right. \tag{4}$$

Mit anderen Worten ergibt sich ein Brechungsindex

$$\mu = \frac{\Lambda}{\lambda} = \sqrt{1+\frac{V_0}{E}}\,. \tag{5}$$

Von V_0 läßt sich von vornherein sagen, daß es *positiv* sein muß. Denn $-e\,V_0$ stellt die potentielle Energie eines Elektrons im Kristall, bezogen auf Vakuum gleich Null, dar, also auch die potentielle Energie der ohnehin im Kristall befindlichen Leitungselektronen. Wäre nun $-e\,V_0$ positiv, so müßten die Leitungselektronen den Kristall spontan verlassen, während hierzu nach Aussage des Richardsoneffekts eine positive Arbeit aufgewendet werden muß. V_0 ist also notwendig positiv, demnach ist $\mu > 1$, wie es unserer „neuen“ Zuordnung entspricht: Die Elektronen werden beim Eintritt in den Kristall beschleunigt, die Gruppengeschwindigkeit der de Brogliewelle *wächst* von $\sqrt{\frac{2e}{m}E}$ auf $\sqrt{\frac{2e}{m}(E+V_0)}$, die Phasengeschwindigkeit, und damit — wegen der gleichbleibenden Gesamtenergie — auch die Wellenlänge nimmt im gleichen Verhältnis ab.

---

1) In den beiden Mitteilungen in den Naturwissenschaften benutzte ich die Schrödingerschen Bezeichnungen, die sich von den hier benutzten durch das Vorzeichen von V und den Faktor e bei E und V unterscheiden.

Tabelle 1

Beobachtete Elektronenreflexionen (nach Davisson und Germer) zugehörige Brechungsindizes μ und Kristallpotentiale V_0

Beobachtungsergebnisse					Theoretische Folgerungen				
Energie d. Elektr. im Vakuum E (in Volt)	Azimut	Ordnung	Bewegungswinkel Θ	Wellenlänge im Vakuum Λ (in Å)	Millersche Indizes d. Reflexion $(h_1\,h_2\,h_3)$	Wellenlänge im Kristall λ (in Å)	Brechungsindex $\mu = \frac{\Lambda}{\lambda}$	Mittleres elektrostatisches Potential V_0 (in Volt) „Alte“ Zuordnung	„Neue“ Zuordnung
54	[111]	1	50°	1,670	(331)	1,494	1,118	− 18	+ 13
65	[100]	1	44°	1,520	(422)	1,353	1,123	− 21	+ 16,5
106	[111]	1	28°	1,190	(442)	1,128	1,048	− 39	+ 11,5
126	[100]	1	28°	1,093	(533)	1,040	1,047	− 44,5	+ 11
143	[110]	1	56°	1,024	(531)	1,044	(0,979)	− 43	− 7
160	[100]	2	60°	0,968	(622)	0,923	1,045	− 26	+ 14
[170]	[110]	[1]	[46°]	[0,940]	[642]	[0,871]	[1,075]	[− 34]	[+ 26]*
174	[111]	1	22°	0,928	(553)	0,893	1,038	− 56,5	+ 13
(179)	(110)	(1)	(44,5°)	(0,915)	(642)	(0,871)	(1,050)	(− 43)	(+ 17)*
181	[111]	2	55°	0,910	(551)	0,877	1,036	− 37	+ 13
[188]	[110]	[1]	[43°]	[0,894]	[642]	[0,871]	[1,024]	[− 52]	[+ 8]*
190	[100]	1	20°	0,889	(644)	0,836	1,060	− 53	+ 23
230	[100]	2	46°	0,807	(733)	0,788	1,023	− 56	+ 10
248	[111]	2	44°	0,778	(662)	0,748	1,036	− 54	+ 19
248	[110]	1	34°	0,778	(753)	0,734	1,057	− 52	+ 28
258	[111]	1	< 20°	0,763	(664)	0,739	1,032	− 71	+ 15
292	[100]	1	< 20°	0,717	(755)	0,696	1,028	− 79	+ 15
310	[100]	3	70°	0,696	(822)	0,676	1,028	− 21	+ 16
312	[100]	2	37°	0,693	(844)	0,676	1,023	− 72	+ 14
343	[111]	2	34°	0,662	(773)	0,645	1,022	− 76	+ 15
347	[111]	3	62°	0,658	(660)	0,676	0,971	− 58	[− 21]
					(771)	0,615	1,068	− 21	[+ 48]
					Mittel	0,646	1,019	− 40	+ 14
370	[100]	3	57°	0,637	(933)	0,615	1,035	− 44	+ 25
								Mittel	+ 14,8

*) Beobachtet sind zwei Strahlen bei 170 und 188 Volt. Zur Berechnung des Mittels von V_0 wurde 179 Volt zugrunde gelegt.

Tab. 1 enthält[1]) die von Davisson und Germer[2]) beobachteten selektiv reflektierbaren Wellenlängen sowie die Richtung[3]), in die sie reflektiert werden, sodann die Millerschen Indizes h_1, h_2, h_3 der reflektierenden Netzebene (nach der neuen Zuordnung), bezogen auf kubische Achsen, und die zugehörigen Kristallwellenlängen λ, welche nach der Gitterbeugungsformel

---

[1]) Die Tabelle ist auszugsweise bereits in Bethe II enthalten.

[2]) Vgl. Davisson und Germer I und II, a. a. O.

[3]) Vgl. S. 55, Fußnote 4.

$$\lambda = \frac{2a}{\sqrt{3}} \frac{h_1 + h_2 + h_3}{h_1^2 + h_2^2 + h_3^2} \tag{6}$$

berechnet sind, in der a die Seite des Elementarwürfels (bei Ni 3,52 ÅE.) bedeutet. Die drittletzte Spalte enthält die nach (2) berechneten Brechungsindizes μ, die letzte die hieraus nach (5) folgenden Kristallpotentiale V_0. Als Mittelwert für V_0 ergeben sich 14,8 Volt.[1]) In der vorletzten Spalte ist zum Vergleich auch noch V_0 nach der „alten Zuordnung aufgeführt".

Allerdings ergibt sich durch die „neue Zuordnung" zunächst eine kleine Schwierigkeit[2]): Den längsten nach der Gittertheorie zu erwartenden selektiv reflektierbaren Wellenlängen λ würden unter den beobachteten Elektronenwellenlängen Λ keine Partner entsprechen (vgl. Fig. 1). Die betreffenden Elektronenwellen besitzen nun aber bereits *im* Kristall eine Wellenlänge λ, die der Gitterkonstante d des „Oberflächengitters" nahekommt. Wegen der allgemein gültigen Beziehung

$$n\lambda = d \sin \vartheta \tag{1a}$$

wird deshalb der Winkel ϑ zwischen dem reflektierten Strahl und der Normalen auf der Kristalloberfläche bereits *im* Kristall sehr groß, d. h. der Strahl verläuft nahe parallel der Oberfläche. Wegen des Brechungsindex $\mu > 1$ kann der Strahl dann nicht mehr aus dem Kristall ins Vakuum austreten, sondern es tritt Totalreflexion an der Kristalloberfläche ein.[3]) Dies äußert sich auch darin, daß die zu den längsten zu erwartenden Wellenlängen λ im Kristall nach der Gleichung

$$\Lambda = \lambda \mu$$

gehörigen Vakuumwellenlängen Λ größer werden als die Gitterkonstante d, so daß sich die Flächengitterbeziehung (1) mit keinem Winkel Θ mehr befriedigen läßt. Tab. 2 verzeichnet für

---

1) Über die Beziehung dieser Größe zum Richardsoneffekt vgl. H. Bethe II, a. a. O., Rosenfeld und Witmer, Ztschr. f. Phys. **49**. S. 736. 1928; diese Arbeit § 10, S. 113ff.

2) Diese Schwierigkeit bewog Davisson und Germer, die neue Zuordnung aufzugeben. (Davisson und Germer II, a. a. O. S. 732). Vgl. Bethe II, a. a. O. S. 334.

3) Vgl. die Arbeit Bethe II, und besonders S. 80 dieser Arbeit.

Tabelle 2

Nicht beobachtete Elektronenreflexionen

Ordnung n	Azimut	Reflexionsindizes $(h_1\ h_2\ h_3)$	Wellenlänge λ im Kristall	$E + V_0$ Elektronenenergie im Kristall	$\sin \vartheta$ (Beugungswinkel im Kristall)	μ berechnet mit $V_0 = 14{,}8$ Volt)	$\sin \Theta$	Θ*)
1	[111]	220	2,03	36	0,945	1,31	1,24	—
1	[100]	311	1,85	44	0,86	1,23	1,04	ca. 90°
1	[110]	420	1,22	100	$0{,}98_5$	1,08	1,06	—
1	[331]	620	0,81	226	$0{,}99_5$	$1{,}03_5$	1,03	—
1	[210]	640	0,78	244	0,96	1,03	0,99	ca. 80°
2	[111]	440	1,02	144	0,95	$1{,}05_5$	1,00	ca. 90°
2	[100]	511	1,06	134	$0{,}98_5$	1,06	1,05	—
3	[111]	$55\bar{1}$	0,72	289	1,00	$1{,}02_5$	$1{,}02_5$	—
3	[100]	711	0,72	289	1,00	$1{,}02_5$	$1{,}02_5$	—

*) Ein Strich bedeutet, daß der Strahl wegen Totalreflexion nicht beobachtbar ist. Andernfalls ist der zu erwartende Ausfallswinkel Θ angegeben.

jedes Azimut die längsten nach der Gittertheorie zu erwartenden selektiv reflektierbaren Wellen: Im (111)- und (110)-Azimut müssen die längsten Wellen erster Ordnung Totalreflexion erleiden, können also gar nicht beobachtet werden, während der entsprechende Elektronenstrahl im (100)-Azimut streifend ins Vakuum austreten muß. Gerade hier haben aber **Davisson** und **Germer** einen besonders starken „grazing beam" beobachtet.[1] Nicht ganz so gut ist die Übereinstimmung mit der Theorie in den höheren Ordnungen. So sollte der an der Ebene

---

[1] „Grazing beams" (streifend austretende Elektronenstrahlen) sind von **Davisson** und **Germer** in jedem der drei Hauptazimute beobachtet. Ihr Auftreten wird nach **Davisson** und **Germer** im allgemeinen dadurch erklärt, daß der Weg der Elektronen von einer Atomschicht zur nächsten bei streifendem Strahlengang sehr groß ist, und daß daher ein großer Teil der von den tieferen Schichten des Kristalls gestreuten Elektronen absorbiert wird, ehe er an die Oberfläche gelangt. Den Hauptteil der Intensität des beobachteten Strahls liefern infolgedessen die an der Oberflächenschicht gebeugten Elektronen, und es ist also für das Zustandekommen eines streifend austretenden Strahls *nicht* unbedingt erforderlich, daß die von sämtlichen Schichten des Kristalls gestreuten Wellen miteinander in Phase, mit a. W., daß die **Laue**schen Gleichungen der Raumgitterbeugung erfüllt sind. Doch wird in diesem Falle die *Intensität* des beobachteten, streifend ausfallenden Strahls besonders groß sein, und dies ist im (100)-Azimut gerade der Fall.

(440) reflektierte langwelligste Strahl zweiter Ordnung im (111)-Azimut streifend ausfallen, ist jedoch nicht beobachtet. Das liegt wohl daran, daß in der zweiten Ordnung die Intensität nach abnehmenden Θ sehr viel rascher abfällt als in der ersten, und bereits bei $\Theta = 70^\circ$, wo eigentlich erst von zuverlässigen Beobachtungen die Rede sein kann, die Streuwellen der obersten Atomschicht genau die entgegengesetzte Phase haben wie die der zweiten. Auch das Fehlen der bei 232 und 248 Volt im (210)- und (331)-Azimut zu erwartenden Strahlen ist wegen der voraussichtlich geringen Intensität verständlich. Eine andere Frage ist die Irregularität der Reflexionen dritter Ordnung im (111)-Azimut, welche mit denen im (100)-Azimut übereinstimmen sollten. Die Erklärung hierfür folgt erst aus der dynamischen Theorie (§ 9). Im ganzen kann man wohl sagen, daß die Erscheinung der wegen *Totalreflexion* fehlenden Lauepunkte und die *Intensität* der „*grazing beams*“ eine weitere Stütze der „neuen Zuordnung“ bilden, auf keinen Fall aber für die alte sprechen.

§ 2. Das Feld der de Broglieswellen innerhalb des Kristalls

Die im vorigen Paragraphen entwickelte elementare Theorie steht auf dem Standpunkt der Laueschen rein *wellenkinematischen* Theorie der Röntgenreflexionen, nur modifiziert durch einen richtungsunabhängigen Brechungsindex. Wie die Lauesche Theorie, so kann auch die hier entwickelte nur eine erste *Näherung* darstellen. Dies zeigt sich schon darin, daß wir das Potential der Elektronen im Kristall kurzerhand *konstant* angenommen haben, während wir es konsequenterweise in einer räumlichen *Fourierreihe* darstellen müssen.[1] Berücksichtigt man diesen Umstand, so wird man auf eine *dynamische* Theorie geführt, die der Ewaldschen dynamischen Theorie der Röntgenreflexionen[2] entspricht, und sich in der Methode weitgehend an diese anschließt.

Der Gang der Lösung ist etwa folgender: Man stellt die Wellenfunktion als Superposition von ebenen Wellen dar, mathematisch gesprochen: Man entwickelt ψ in eine ähnliche

---

[1] Im *Zentrum* der Atome wird V sogar mit $1/r$ unendlich, und infolgedessen die Wellenlänge mit $r^{1/2}$ unendlich klein. Der Ansatz, den wir hier benutzen, enthält diese Tatsache implizit.

[2] P. P. Ewald, Ann. d. Phys. 54. S. 514. 1917 (zitiert als Ewald III).

Fourierreihe wie das Potential, wobei aber noch die Wellenzahl des einfallenden Strahls im Kristall, k_0, unbestimmt bleibt.[1]) Dann müssen zwischen den Amplituden der einzelnen ebenen Wellen (den Koeffizienten der Fourierentwicklung von ψ) ebenso viele Gleichungen erfüllt sein, wie es ebene Wellen gibt. In diese Gleichungen gehen außer den Fourierkoeffizienten des Potentials, die wir als bekannt vorauszusetzen haben, noch die bekannte Vakuumwellenzahl K und die unbekannte Wellenzahl im Kristall (k_0) der einfallenden Welle ein. Außerdem muß noch zweifach unendlich vielen Grenzbedingungen genügt werden. Die Lösung des angedeuteten Gleichungssystems erfolgt in der Weise, daß die beiden Amplituden der einfallenden und der reflektierten Welle als *groß* gegen die Amplituden der übrigen ebenen Wellen des ψ-Feldes angenommen und alle übrigen Amplituden durch diese beiden ausgedrückt werden. Dann erhält man zwei homogene Gleichungen zwischen den beiden als „groß" angenommenen Amplituden. Das Verschwinden ihrer Determinante liefert in bekannter Weise die *Dispersionsgleichung*, aus der sich zwei verschiedene Werte für die noch unbekannte Wellenzahl k_0 ergeben. Durch eine Kombination zweier Lösungen mit den beiden möglichen Wellenzahlen k_0 kann, wie bei der Ewaldschen Theorie, den Grenzbedingungen genügt werden. Aus der so gewonnenen Lösung bestimmt sich dann die genauere Größe der selektiv reflektierbaren Wellenlängen, Intensität des reflektierten Strahls, sowie Auflösungs- und Reflexionsvermögen des Kristalls.

Als Anfangspunkt unseres Koordinatensystems wählen wir den Kern irgendeines Atoms der Kristalloberfläche. Als Koordinatenachsen $\mathfrak{a}_1$, $\mathfrak{a}_2$ und $\mathfrak{a}_3$ wählen wir etwa die üblichen kristallographischen Achsen, was übrigens nicht unbedingt notwendig ist. Wenn es sich um einen Kristall aus einem System mit orthogonalen Achsen handelt, so können wir natürlich ein cartesisches Koordinatensystem X, Y, Z annehmen. Wir werden dies auch späterhin bisweilen tun, doch wählen wir, wo das möglich ist, die vektorielle Schreibweise, die sich bei beliebig schiefwinkligem Achsensystem anwenden läßt.

---

[1]) Die Wellenzahl (pro Längeneinheit) ist definiert als 2π durch Wellenlänge.

Mit den gewählten Achsen lautet die Fourierentwicklung des Potentials einfach

$$(7) \qquad \frac{8\pi^2 m e}{h^2} V(\mathfrak{r}) = U(\mathfrak{r}) = \sum_g v_g e^{2\pi i(\mathfrak{g}\mathfrak{r})}.$$

Dabei ist in bekannter Weise $\mathfrak{r}$ der Ortsvektor und $\mathfrak{g}$ ein Fahrstrahl im Ewaldschen reziproken Gitter[1])

$$(8) \qquad \mathfrak{g} = g_1 \mathfrak{b}_1 + g_2 \mathfrak{b}_2 + g_3 \mathfrak{b}_3,$$

wobei g_1, g_2, g_3 ganze Zahlen sind. Die reziproken Achsen sind bekanntlich definiert durch

$$(9) \qquad \mathfrak{b}_1 = \frac{[\mathfrak{a}_2 \mathfrak{a}_3]}{(\mathfrak{a}_1 [\mathfrak{a}_2 \mathfrak{a}_3])}$$

und zyklische Vertauschungen und erfüllen die Relationen

$$(9a) \qquad (\mathfrak{a}_i \mathfrak{b}_k) = \delta_{ik} = \begin{cases} 0, & i \neq k \\ 1, & i = k \end{cases}$$

$\mathfrak{b}_3$ steht nach unseren Annahmen senkrecht auf der Kristalloberfläche.

Der Index g in der Fourierentwicklung (7) bei v_g vertritt natürlich jeweils ein Index*tripel* g_1, g_2, g_3, und (7) ist eigentlich als dreifache Summe über g_1, g_2, g_3 zu schreiben. Daß die Entwicklung (7) wirklich die zu verlangende Periodizität besitzt, d. h. bei einer Verrückung des Aufpunktes $\mathfrak{r}$ um ein Vielfaches der Identitätsabstände $\mathfrak{a}_1, \mathfrak{a}_2, \mathfrak{a}_3$, etwa um

$$\mathfrak{r}' = r_1 \mathfrak{a}_1 + r_2 \mathfrak{a}_2 + r_3 \mathfrak{a}_3$$

zum selben Wert zurückkehrt, folgt sofort aus (8) und (9a).

Wenn der Koordinatenursprung ein Symmetriezentrum des Kristalls ist, gilt

$$V(\mathfrak{r}) = V(-\mathfrak{r})$$

und infolgedessen

$$(7a) \qquad v_g = v_{-g}.$$

Dadurch reduziert sich die Entwicklung (7) auf eine Summe von Cosinussen

$$(7b) \qquad U(\mathfrak{r}) = \sum_g 2 v_g \cos 2\pi(\mathfrak{g}\mathfrak{r})$$

---

[1]) Ewald III, a. a. O., S. 536, und besonders Ewald, Ztschr. f. Kristallographie 56. S. 129. 1921 (zitiert als „Ewald IV").

mit reellen Koeffizienten v_g. Für Kristalle mit orthogonalen Achsen (rhombisches, tetragonales, kubisches, und, bei entsprechender Wahl der Achsen, auch hexagonales System) und den Identitätsabständen a_1, a_2 und a_3 werden die reziproken Achsen

$$\mathfrak{b}_i = \frac{\mathfrak{a}_i}{a_i^2}, \quad b_i = \frac{1}{a_i} \tag{9b}$$

und das Potential wird einfach:

$$U(x, y, z) = \sum_g v_g e^{2\pi i \left(\frac{g_1 x}{a_1} + \frac{g_2 y}{a_2} + \frac{g_3 z}{a_3}\right)} \tag{7c}$$

Nunmehr wollen wir das Feld der de Broglieschen Wellen im Kristall betrachten. Dazu nehmen wir zunächst einmal den Kristall als unendlich ausgedehnt an, d. h. wir betrachten den Ansatz (7) für das Potential als gültig im ganzen Raum. Späterhin werden wir dann die Bedingungen aufstellen, welche durch das Vorhandensein einer Oberfläche des Kristalls hinzukommen.

Das nächstliegende wäre, die Schrödingersche Differentialgleichung

$$\Delta \psi + \frac{8 \pi^2 m e}{h^2} (E + V) \psi = 0 \tag{8}$$

durch den Ansatz einer ebenen Welle

$$\psi_0 = c_0 e^{i(\mathfrak{k}_0 \mathfrak{r})} \tag{10}$$

zu lösen zu versuchen. Dabei nennen wir mit Ewald[1]) $\mathfrak{k}_0$ den Ausbreitungsvektor der ebenen Welle (10). Er gibt die Fortschreitungsrichtung der ebenen Welle an; sein Absolutbetrag k_0 wird als Wellenzahl bezeichnet und steht zur Wellenlänge λ_0 der ebenen Welle in der einfachen Beziehung

$$k_0 = \frac{2\pi}{\lambda_0} \tag{10a}$$

Gehen wir mit dem Ansatz (10) in die Schrödingersche Gleichung (8) ein und berücksichtigen die Fourierentwicklung (7) des Potentials, so müßte gelten

$$\left(\frac{8 \pi^2 m e}{h^2} E - k_0^2\right) c_0 e^{i(\mathfrak{k}_0 \mathfrak{r})} + \sum_g c_0 v_g e^{i(\mathfrak{k}_0 \mathfrak{r}) + 2\pi i (\mathfrak{g} \mathfrak{r})} = 0 .$$

Diese Gleichung läßt sich aber ersichtlich nicht gleichzeitig für alle Aufpunkte $\mathfrak{r}$ befriedigen. Es zeigt sich vielmehr,

---

1) Ewald III, a. a. O., S. 525.

daß jede ebene Welle $c_0 e^{i(\mathfrak{k}_0 \mathfrak{r})}$ in dem periodischen Potentialfeld $V(\mathfrak{r})$ des Kristalls überhaupt nur denkbar ist im Verein mit anderen ebenen Wellen

$$c_h e^{i(\mathfrak{k}_0 + 2\pi \mathfrak{h}, \mathfrak{r})}$$

Das rührt einfach daher, daß V mit ψ multipliziert auftritt.

Um diesem Umstand Rechnung zu tragen, setzen wir

$$\psi = \sum \psi_g e^{i(\mathfrak{k}_0 + 2\pi \mathfrak{g}, \mathfrak{r})} \tag{11}$$

Dadurch fassen wir ψ auf als Superposition einer dreifach unendlichen Schar ebener Wellen mit den Ausbreitungsvektoren

$$\mathfrak{k}_g = \mathfrak{k}_0 + 2\pi \mathfrak{g} \tag{11a}$$

und den Amplituden ψ_g, wobei der Index g natürlich wieder für das Indextripel g_1, g_2, g_3 steht. Die Wellen $\mathfrak{k}_g$ sind identisch mit all den Wellen, die nach der elementaren Interferenztheorie aus einer „Primärwelle“ $\psi_0 e^{i(\mathfrak{k}_0 \mathfrak{r})}$ entstehen können. Der Ausbreitungsvektor des „Primärstrahls“ innerhalb des Kristalls, $\mathfrak{k}_0$, bleibt dabei bis zur Durchführung der Dispersionstheorie in § 5 noch unbestimmt; wenn aber $\mathfrak{k}_0$ einmal gegeben ist, so braucht man nach Ewald nur einfach den Ausbreitungspunkt, d. h. den Punkt $-\frac{\mathfrak{k}_0}{2\pi}$ im reziproken Gitter aufzusuchen, und von dort die Fahrstrahlen nach sämtlichen Gitterpunkten $\mathfrak{g}$ des reziproken Gitters zu ziehen und hat damit mit einem Schlage *sämtliche* Ausbreitungsvektoren $\frac{\mathfrak{k}_g}{2\pi} = \frac{\mathfrak{k}_0}{2\pi} + \mathfrak{g}$ aller ψ-Wellen im Kristall. Dabei gibt jeweils die Richtung des Ausbreitungsvektors $\mathfrak{k}_g$ die Fortschreitungsrichtung, der absolute Betrag k_g die Wellenzahl (gleich 2π durch Wellenlänge) jeder ebenen Welle an.

Nunmehr können wir mit den Ansätzen (7) und (10) in die Schrödingersche Differentialgleichung (8) eingehen, in der wir noch zur Abkürzung setzen:

$$K = \sqrt{\frac{8\pi^2 m e}{h^2} E} = \frac{2\pi}{h} \sqrt{2 m e E} \tag{12}$$

(K bedeutet die Wellenzahl für $V = 0$).

Dann geht (8) über in

$$\Delta \psi + (K^2 + U) \psi = 0 \, . \tag{8a}$$

Gehen wir hier mit (7) und (10) ein, so wird

$$\sum_h \psi_h (K^2 - k_h^2) e^{i(\mathfrak{k}_h \mathfrak{r})} + \sum_p \psi_p e^{i(\mathfrak{k}_0 + 2\pi \mathfrak{p}, \mathfrak{r})} \cdot \sum_g v_g e^{2\pi i(\mathfrak{g}\mathfrak{r})} = 0 \, .$$

Da diese Gleichung für jeden Aufpunkt r gilt, so muß der Koeffizient jeder e-Potenz für sich verschwinden. Das liefert bei entsprechender Abänderung der Summationsindizes:

$$\psi_h(K^2 - k_h^2) + \sum_g v_g \psi_{h-g} = 0$$

oder, wenn wir aus der Summe das Glied $v_0 \psi_h$ herausziehen:

$$\psi_h(K^2 + v_0 - k_h^2) + \sum_g{}' v_g \psi_{h-g} = 0, \tag{13}$$

wobei der Strich bezeichnet, daß v_{000} auszunehmen ist.

(13) gilt für jedes Indextripel h_1, h_2, h_3 und stellt also ein dreifach unendliches Schema von innerhalb des Kristalls gültigen Gleichungen dar, wobei in jeder Gleichung die Amplitude *einer* ψ-Schwingung ψ_h mit einem Resonanzfaktor multipliziert auftritt, alle übrigen ψ-Amplituden multipliziert mit je einem Fourierkoeffizient des Potentials. Das Gleichungssystem stellt die *exakte* Lösung der Schrödingerschen Gleichung innerhalb von Kristallen dar, wobei nur von unelastischen Stößen abgesehen ist. Dadurch unterscheidet sich unsere Methode grundsätzlich von der Bornschen[1]), die die Vorgänge beim Stoß eines Elektrons auf ein Atom durch sukzessive Näherung zu erfassen sucht. Daß die Bornsche Methode an die Behandlung der Kristallbeugung nicht angepaßt ist, zeigt sich darin, daß Zwicky[2]) aus der ersten Näherung nach der Bornschen Methode nur das Auftreten von Kristallbeugung überhaupt, dagegen *nicht* den Brechungsindex für die de Broglie-welle erklären konnte. Andererseits ist die hier entwickelte Methode auf die Beugung am *Einzelatom nicht* anwendbar[3]), sondern sie ist wesentlich bedingt durch die regelmäßige Anordnung der Atome im Kristall, derzufolge die Beugung am Einzelatom, dessen Struktur bisher nicht genügend bekannt ist, *zurücktritt* hinter der Beugung an der *Anordnung* der Atome.

Unser Gleichungssystem (13) ist die notwendige Bedingung für das Bestehen des „dynamischen Gleichgewichts“ im Kristall, d. h. dafür, daß das Wellenfeld ψ durch die Beugung an den Kristallatomen immer wieder regeneriert wird. Frei bleibt dabei die Wahl des Ausbreitungsvektors $\mathfrak{k}_0$ und der Amplitude ψ_0 der Primärwelle; jedoch nur so lange, als der Kristall wirklich unendlich ausgedehnt ist und nirgends mit einem anderen Medium in Berührung kommt. Durch die Erscheinungen an der Oberfläche des Kristalls, die wir im folgenden Paragraphen behandeln, wird über die Konstanten des „Primärstrahls" verfügt.

---

[1]) M. Born, Ztschr. f. Phys. 38. S. 803. 1926.

[2]) F. Zwicky, Proc. Nat. Acad. Amer. 12. S. 518. 1927.

[3]) Am nächsten kommt unserer Methode die von Faxén und Holtsmark für die Beugung am Einzelatom entwickelte, die gleichfalls auf das wirkliche ψ-Feld des gebeugten Elektrons im beugenden Atom Bezug nimmt. Ztschr. f. Phys. 45. S. 307. 1927.

§ 3. Aufstellung der Grenzbedingungen

Wir nehmen jetzt den Kristall nicht mehr als unendlich ausgedehnt an, sondern als begrenzt durch die Fläche

$$z = 0 \tag{14}$$

und verstehen unter z eine Koordinate in Richtung der Kristallnormalen. Der Kristall befindet sich im Halbraum $z > 0$, der Halbraum $z < 0$ sei Vakuum. Dann ist

$$\begin{cases} V = 0 & \text{für } z < 0 \\ \dfrac{8\pi^2 m e}{h^2} V = U = \sum\limits_g v_g e^{2\pi i (\mathfrak{g}\mathfrak{r})} & \text{für } z > 0 \end{cases} \tag{15}$$

Für jedes der beiden Gebiete können wir die Lösung der Schrödingerschen Gleichung

$$\Delta \psi + (K^2 + U)\psi = 0 \tag{3a}$$

angeben. Im Kristall ist die Lösung von (3a), wie wir gesehen haben, eine Superposition von dreifach unendlich vielen ebenen Wellen

$$\psi = \sum_g \psi_g e^{i(\mathfrak{k}_g \mathfrak{r})} \qquad (z > 0) \tag{11}$$

deren Amplituden ψ_g durch (13) miteinander verkoppelt sind. Im Vakuum erhalten wir als Lösung ebene Wellen $c\, e^{i(\mathfrak{K}\mathfrak{r})}$ mit der Wellenzahl $|\mathfrak{K}| = K$, die sich beliebig superponieren lassen:

$$\begin{cases} \Psi = \sum\limits_g \Psi_m e^{i(\mathfrak{K}_m \mathfrak{r})} \\ |\mathfrak{K}_m| = K, \quad \Psi_m \text{ beliebig} \end{cases} \qquad (z < 0) \tag{16}$$

Es fragt sich, in welcher Beziehung die Wellenfelder im Kristall und im Vakuum zueinander stehen.

Nach Faxén und Holtsmark[1]) hat zu beiden Seiten eines Potentialsprungs sowohl die Wellenfunktion ψ als auch ihre normale Ableitung $\frac{\partial \psi}{\partial n}$ den gleichen Wert:

$$\psi = \Psi, \quad \frac{\partial \psi}{\partial n} = \frac{\partial \Psi}{\partial n}. \tag{17}$$

Wenn also $\mathfrak{r}'$ einen Vektor in der Kristalloberfläche bedeutet, so muß gelten:

$$\left\{\begin{aligned} \sum_m \Psi_m e^{i(\mathfrak{K}_m \mathfrak{r}')} &= \sum_g \psi_g e^{i(\mathfrak{k}_g \mathfrak{r}')} \\ \sum_m \Psi_m (\mathfrak{K}_m \mathfrak{n}) e^{i(\mathfrak{K}_m \mathfrak{r}')} &= \sum_g \psi_g (\mathfrak{k}_g \mathfrak{n}) e^{i(\mathfrak{k}_g \mathfrak{r}')} \end{aligned}\right. \tag{18}$$

$\mathfrak{n}$ ist ein Einheitsvektor in Richtung der Kristallnormalen.

Die Gleichungen (19) gelten für jeden Punkt $\mathfrak{r}'$ der Kristalloberfläche. Also müssen die Faktoren der einzelnen periodischen Funktionen von $\mathfrak{r}'$ für sich verschwinden. Nun haben zwei e-Potenzen, etwa $e^{i(\mathfrak{K}_m \mathfrak{r}')}$ und $e^{i(\mathfrak{k}_g \mathfrak{r}')}$ ersichtlich dann in der Oberfläche des Kristalls die gleiche Periodizität, wenn die Projektionen der Ausbreitungsvektoren $\mathfrak{K}_m$ und $\mathfrak{k}_g$ auf die Kristalloberfläche übereinstimmen. Wir werden deshalb die Ausbreitungsvektoren in eine zur Oberfläche normale und eine tangentiale Komponente zerlegen:

$$\left\{\begin{aligned} \mathfrak{K}_m &= A_m \mathfrak{T}_m + \Gamma_m \mathfrak{n} \\ \mathfrak{k}_g &= \alpha_g \mathfrak{t}_g + \gamma_g \mathfrak{n} \end{aligned}\right. \tag{19}$$

$\mathfrak{T}_m$ und $\mathfrak{t}_g$ sollen dabei Einheitsvektoren in Richtung der Projektionen der Ausbreitungsvektoren $\mathfrak{K}_m$ und $\mathfrak{k}_g$ auf die Kristalloberfläche sein. Es müssen dann die Oberflächenbedingungen (18) für alle die Wellen einzeln erfüllt sein, deren Ausbreitungsvektoren die gleiche Projektion auf die Oberfläche besitzen. Unter den Vakuumwellen gibt es nun, da $|\mathfrak{K}_m| = K$ festgelegt ist, überhaupt nur zwei mit vorgegebener Tangentialkomponente $A_m \mathfrak{T}_m$. Ihre Ausbreitungsvektoren $\mathfrak{K}_m$ und $\mathfrak{K}_m'$ unterscheiden sich durch das Vorzeichen ihrer Normalkomponente

$$\Gamma_m = -\Gamma_m'. \tag{20}$$

---

[1] Faxén und Holtsmark, Ztschr. f. Phys. 45. S. 307. 1927. Die gleichen Grenzbedingungen lassen sich nach der Methode von Ewald (Ann. d. Phys. 49. S. 1—38 und S. 117—143. 1916) gewinnen. Wir zitieren diese Arbeiten als „Ewald I und II“.

Für endliche Amplituden kann aber nie gleichzeitig

$$(\Psi_m + \Psi_m')\, e^{i A_m (\mathfrak{T}_m \mathfrak{r}')} = 0$$

$$(\Psi_m \Gamma_m - \Psi_m' \Gamma_m)\, e^{i A_m (\mathfrak{T}_m \mathfrak{r}')} = 0$$

erfüllt sein. Demnach müssen gleichzeitig mit der einfallenden $(\mathfrak{K}_m)$ und reflektierten $(\mathfrak{K}_m')$ Vakuumwelle auch *stets* gebrochene Wellen $\mathfrak{k}_g$ im Kristall auftreten, die hinsichtlich der Projektion ihrer Ausbreitungsvektoren auf die Kristalloberfläche mit den Vakuumwellen übereinstimmen, d. h. für die

$$A_m \mathfrak{T}_m = \alpha_g \mathfrak{t}_g \tag{21}$$

gilt. Die Anzahl dieser Kristallwellen ist dabei nicht, wie die der Vakuumwellen, auf zwei beschränkt[1]), weil die Wellenzahl $\mathfrak{k}_g$ der Kristallwellen beliebig ist. Wir bekommen demnach

$$\tag{22} \left\{ \begin{aligned} \Psi_m + \Psi_m' &= \sum_{A_m \mathfrak{T}_m = \alpha_g \mathfrak{t}_g} \psi_g \\ \Psi_m - \Psi_m' &= \sum_{A_m \mathfrak{T}_m = \alpha_g \mathfrak{t}_g} \frac{\gamma_g}{\Gamma_m} \psi_g . \end{aligned} \right.$$

Rechts ist über alle Kristallwellen zu summieren, für die (21) erfüllt ist. Für die Vakuumwellen bekommen wir

$$\tag{23} \left\{ \begin{aligned} \Psi_m &= \sum_{A_m \mathfrak{T}_m = \alpha_g \mathfrak{t}_g} \frac{\Gamma_m + \gamma_g}{2 \Gamma_m} \psi_g \\ \Psi_m' &= \sum_{A_m \mathfrak{T}_m = \alpha_g \mathfrak{t}_g} \frac{\Gamma_m - \gamma_g}{2 \Gamma_m} \psi_g \end{aligned} \right.$$

Das sind zusammen mit (21) die gesuchten Grenzbedingungen, d. h. die Beziehungen zwischen Richtungen und Amplituden der Vakuum- und Kristallwellen.

Aus der Übereinstimmung der Vakuum- und Kristallwellen hinsichtlich der Tangentialkomponenten der Ausbreitungsvektoren folgt für jedes einzelne Paar von Kristallwellen und Vakuumwellen das Brechungsgesetz. Bezeichnen wir nämlich den Winkel zwischen Kristallnormale und der Richtung einer Kristallwelle mit ϑ_h und den entsprechenden Winkel für die Vakuumwelle mit Θ_h, so gilt nach dem Vorigen ersichtlich

$$A_h = K \sin \Theta_h = k_h \sin \vartheta_h = \alpha_h$$

---

[1] Falls die Oberfläche des Kristalls eine Netzebene ist, so treten unendlich viele Kristallwellen mit vorgegebener Tangentialkomponente auf.

und daraus folgt das Brechungsgesetz

$$\frac{\sin \Theta_h}{\sin \vartheta_h} = \frac{k_h}{K} = \mu_h \tag{24}$$

natürlich mit von Fall zu Fall variierendem Brechungsindex. Wenn weiterhin

$$\Psi_0 e^{i(\mathfrak{K}_0 \mathfrak{r})} = \Psi_0 e^{i(A_0 \mathfrak{T}_0 + \Gamma_0 \mathfrak{n}, \mathfrak{r})} \tag{25}$$

einen aus dem Vakuum einfallenden Primärstrahl bezeichnet, so muß der Primärstrahl im Kristall sich in der Form

$$\psi_0 e^{i(\mathfrak{k}_0 \mathfrak{r})} = \psi_0 e^{i(A_0 \mathfrak{T}_0 + \gamma_0 \mathfrak{n}, \mathfrak{r})} \tag{25a}$$

darstellen. Durch die Gitterbeugung können nun aus diesem Primärstrahl nur die Kristallwellen

$$\psi_g e^{i(\mathfrak{k}_g \mathfrak{r})} = \psi_g e^{i(A_0 \mathfrak{T}_0 + \gamma_g \mathfrak{n} + 2\pi \mathfrak{g}, \mathfrak{r})} \tag{26}$$

entstehen und folglich auch nur solche Vakuumwellen

$$\Psi_m e^{i(\mathfrak{K}_m \mathfrak{r})} = \Psi_m e^{i(A_m \mathfrak{T}_m + \Gamma_m \mathfrak{n}, \mathfrak{r})} \tag{26a}$$

deren Ausbreitungsvektoren durch

$$\left\{ \begin{aligned} A_m \mathfrak{T}_m &= A_0 \mathfrak{T}_0 + 2\pi \mathfrak{g}_{\text{tang}} \\ \Gamma_m^2 &= K^2 - A_m^2 \end{aligned} \right. \tag{27}$$

gegeben sind. Jeder Vektor $\mathfrak{g}$ des reziproken Gitters bildet aber bekanntlich die Normale zu einer Schar von Netzebenen

$$(\mathfrak{g}\,\mathfrak{r}) = G n$$

wobei G der größte gemeinschaftliche Teiler der drei Indizes und n eine ganze Laufzahl ist. Die Oberfläche des Kristalls $(\mathfrak{n}\,\mathfrak{r}) = 0$ schneidet die erste Netzebene der Schar $(n = 1)$ in der Schnittlinie

$$(\mathfrak{g}_{\text{tang}}\,\mathfrak{r}) = (\mathfrak{g} - (\mathfrak{g}\,\mathfrak{n})\,\mathfrak{n}, \mathfrak{r}) = G. \tag{28}$$

Lage und Abstand der von den Atomen der Oberfläche gebildeten Gitterstriche bestimmen also sämtliche Vektoren $\mathfrak{g}_{\text{tang}}$ und dadurch alle aus dem Primärstrahl (24) entstehenden gebeugten Vakuumwellen (26). Damit ergibt sich wieder der bereits im § 1 aufgestellte Satz: Bei fest gegebener Einfallsrichtung und Vakuumwellenlänge ist die Richtung etwa auftretender, in das Vakuum zurückreflektierter Strahlen allein durch die Struktur der Kristall*oberfläche* gegeben und unabhängig von allen Vorgängen innerhalb des Kristalls, vor allem von einem, wenn auch richtungsabhängigen Brechungsindex; allein die Bestimmung der Wellenlänge, bei der überhaupt (bei gegebener Einfallsrichtung) selektive Reflexion auftreten kann, und der Intensität des reflektierten Strahls wird von den Vorgängen im Kristall beeinflußt (vgl. S. 58).

§ 4. Zurückführung der dynamischen Gleichungen auf zwei

Das Gleichungssystem

$$\psi_h (K^2 + v_0 - k_h^2) = - \sum \psi_g v_{h-g} \tag{13}$$

der dynamischen Gleichungen läßt sich natürlich *nicht exakt* lösen. Doch werden wir annehmen dürfen, daß die Summe auf der rechten Seite zumindest für kein Wertetripel h_1, h_2, h_3, besonders *große* Werte annimmt, im allgemeinen aber auch für keines besonders kleine.[1] Die Größe der Amplitude ψ_h wird also im wesentlichen durch die Größe des *Resonanzfaktors*

$$K^2 + v_{000} - k_{h_1 h_2 h_3}^2$$

bestimmt werden. Dieser Faktor wird im allgemeinen, d. h. bei beliebigem K, nur für *eine einzige* ψ-Schwingung klein sein können. Da aber die einfallende (Primär-)Welle unter allen Umständen eine große Amplitude hat, so muß der Resonanzfaktor

$$K^2 + v_{000} - k_{000}^2$$

unter allen Umständen klein sein. Dann existieren aber keine weiteren (reflektierten) Wellen mit kleinem Resonanzfaktor, also großer Amplitude, und es wird nach außen hin nur die kontinuierliche Streuung zu beobachten sein, die von der Temperaturbewegung der Kristallatome herrührt. Für ganz bestimmte Wellenzahlen K der einfallenden Welle werden aber *gleichzeitig zwei* Resonanzfaktoren klein.[2] Es tritt dann die im § 1 wellenkinematisch behandelte „selektive Reflexion" nach einer bestimmten Richtung auf. Die hier aufgestellte Bedingung des gleichzeitigen Verschwindens zweier Resonanzfaktoren ist identisch mit der in § 1 aufgestellten Bedingung für selektive Reflexion, daß die durch einen Brechungsindex modifizierten Laueschen Gleichungen erfüllt sind.

---

[1] Über Kleinwerden und Verschwinden der Summe vgl. § 8. Auslöschungsgesetze.

[2] Eventuell auch mehr, doch schließen wir diesen Fall von der Betrachtung aus wegen der damit verbundenen mathematischen Schwierigkeiten. Über den Fall symmetrischer Reflexion vgl. § 9.

Um zunächst die geometrischen Verhältnisse bei zwei starken Strahlen zu studieren, benutzen wir wieder die Veranschaulichung der Ausbreitungsvektoren im Ewaldschen *reziproken Gitter*. Wie schon in § 2 bemerkt, lassen sich die Ausbreitungsvektoren

(11) $$\mathfrak{k}_h = \mathfrak{k}_0 + 2\pi\,\mathfrak{h}$$

darstellen als die Fahrstrahlen, die von dem Ausbreitungspunkt A mit den Koordinaten $-\frac{\alpha}{2\pi}$, $-\frac{\beta}{2\pi}$, $-\frac{\gamma}{2\pi}$ nach sämtlichen Gitterpunkten

$$\mathfrak{h} = h_1\,\mathfrak{b}_1 + h_2\,\mathfrak{b}_2 + h_3\,\mathfrak{b}_3$$

des reziproken Gitters gezogen werden können. Dabei ist der Ausbreitungspunkt A im allgemeinen *kein* Gitterpunkt. Die strengen Laueschen Gleichungen mit der Modifikation durch einen Brechungsindex würden nun verlangen, daß die beiden Resonanzfaktoren des Primär- und Sekundärstrahls exakt Null sind:

(29) $$k_0^2 = k_h^2 = K^2 + v_0 = \varkappa^2.$$

Geometrisch bedeutet dies, daß die Gitterpunkte (0, 0, 0) und (h_1, h_2, h_3) des reziproken Gitters beide auf der *Ausbreitungskugel* liegen müssen, d. h. auf der Kugel mit dem Radius $\frac{\varkappa}{2\pi} = \frac{1}{2\pi}\sqrt{K^2 + v_0}$ um den Ausbreitungspunkt A. Doch werden wir zwei starke Wellen auch dann noch erhalten, wenn die beiden Punkte des reziproken Gitters in der *Nähe* der Ausbreitungskugel liegen, und das Intensitätsverhältnis der beiden Strahlen wird gerade von dem Abstand der beiden Punkte des reziproken Gitters von der Ausbreitungskugel abhängen. Diese Abstände

(30) $$\begin{cases} \varepsilon_1 = \varkappa - k_0 \\ \varepsilon_2 = \varkappa - k_h \end{cases}$$

nennen wir *Resonanzfehler*. Sie stehen miteinander in einer geometrischen Beziehung, weil nach dem vorigen Paragraphen der Ausbreitungsvektor der aus dem Vakuum einfallenden Welle

(31) $$\mathfrak{K} = A\,\mathfrak{T} + \Gamma\,\mathfrak{n}$$

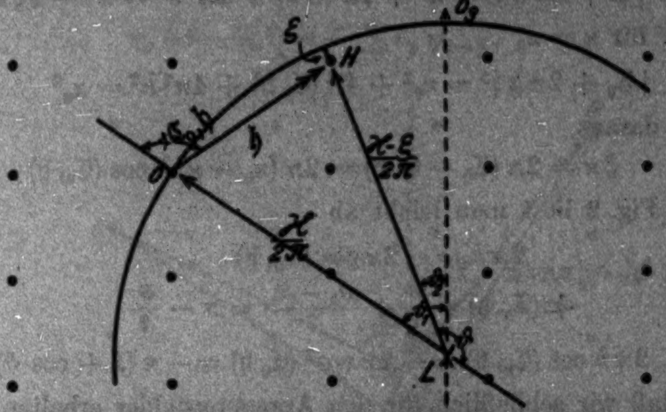
den wir als bekannt vorauszusetzen haben, mit dem Ausbreitungsvektor der Primärwelle im Kristall

(31a) $$\mathfrak{k}_0 = \alpha\,\mathfrak{t} + \gamma\,\mathfrak{n}$$

bezüglich der beiden Komponenten parallel zur Oberfläche übereinstimmt:

$$A\mathfrak{T} = \alpha\mathfrak{t}$$

Der Ausbreitungspunkt ist also bereits auf eine ganz bestimmte, durch den Punkt $-\frac{\alpha\mathfrak{t}}{2\pi}$ gelegte *Normale* zur Kristalloberfläche (am reziproken Gitter) festgelegt. Auf dieser Parallele existiert *ein* Punkt L, den wir mit Ewald als *Lauepunkt* bezeichnen, für welchen der *Ursprung* des reziproken Gitters *genau* auf die


b_3
ξ
H
$\mathfrak{G}_0\mathfrak{h}$
$\mathfrak{h}$
$\frac{\mathcal{K}-\xi}{2\pi}$
O
$\frac{\mathcal{K}}{2\pi}$
ϑ_2
ϑ_1
β
L

L Lauepunkt; O Nullpunkt des reziproken Gitters; H „Reflexionspunkt“ (h_1, h_2, h_3). b_3 Richtung der Kristallnormale (geom. Ort für Laue- und Ausbreitungspunkt). $\frac{\varkappa}{2\pi}$, $\frac{\varkappa-\zeta}{2\pi}$: vom Lauepunkt aus gezogene Ausbreitungsvektoren

Fig. 2

Ausbreitungskugel zu liegen kommt. In diesem Fall wird der Gitterpunkt $\mathfrak{h}$ einen ganz bestimmten Abstand von der Ausbreitungskugel besitzen, den wir als *Anregungsfehler* bezeichnen. Bezeichnen wir den Fahrstrahl vom Lauepunkt zum Ursprung des reziproken Gitters mit $\frac{\mathfrak{C}}{2\pi}$, so gilt also:

(32) $\mathfrak{C} = A\mathfrak{T} + \gamma_0\mathfrak{n}; \quad \gamma_0 = \sqrt{\varkappa^2 - A^2}, \quad |\mathfrak{C}| = \varkappa$

(32a) $|\mathfrak{C} + 2\pi\mathfrak{h}| = \varkappa - \zeta.$

ζ stellt den Resonanzfehler ε_2 dar, für den Fall, daß ε_1 Null ist. ζ steht in einer einfachen Beziehung zu $\varkappa$, wenn wir in Übereinstimmung mit den Versuchen von Davisson und Germe annehmen, daß die *Richtung* des einfallenden Strahls im Kristall ein für allemal *konstant* bleibt. Dann muß nämlich für eine ganz bestimmte Wellenzahl $\varkappa_0$ der Anregungsfehler *verschwinden*, d. h. es muß eine Wellenzahl $\varkappa_0$ geben, die die Laueschen Gleichungen *exakt* befriedigt und für die infolgedessen beide Gitterpunkte (0, 0, 0) und (h_1, h_2, h_3) *gleichzeitig* auf der Ausbreitungskugel liegen. Nun ergibt sich aber aus (32) und (32a) bei Vernachlässigung von ζ^2

$$|\mathfrak{C} + 2\pi\mathfrak{h}|^2 = \varkappa^2 + 4\pi(\mathfrak{C}\,\mathfrak{h}) + 4\pi^2 h^2 = \varkappa^2 - 2\zeta\varkappa$$

bzw. für $\varkappa = \varkappa_0$

$$|\mathfrak{C}_0 + 2\pi\mathfrak{h}|^2 = {\varkappa_0}^2 + 4\pi(\mathfrak{C}_0\,\mathfrak{h}) + 4\pi^2 h^2 = {\varkappa_0}^2$$

und daraus

$$\zeta\varkappa = 2\pi(\mathfrak{C}_0 - \mathfrak{C}, \mathfrak{h}) = 2\pi(\varkappa_0 - \varkappa)\, h \cos(\mathfrak{C}_0, \mathfrak{h})\,.$$

Aus Fig. 2 liest man leicht ab

$$2\pi h = -2\varkappa\cos(\mathfrak{C}_0, \mathfrak{h})$$

$$\sphericalangle(\mathfrak{C}_0, \mathfrak{h}) = \frac{\pi}{2} + \frac{\vartheta_2 - \vartheta_1}{2} = \pi - \frac{\vartheta}{2}$$

$$2\pi h\cos(\mathfrak{C}_0, \mathfrak{h}) = -2\varkappa\cos^2(\mathfrak{C}_0\,\mathfrak{h}) = -\varkappa(1 + \cos\vartheta)$$

so daß wir schließlich für den Anregungsfehler erhalten

$$\zeta = (\varkappa - \varkappa_0)(1 + \cos\vartheta) \tag{33}$$

wo ϑ der Winkel zwischen Primär- und Sekundärstrahl im Kristall ist.

Vermittels des Anregungsfehlers ζ können wir nun aber leicht die beiden Resonanzfehler ε_1 und ε_2 auf den Abstand $d/2\pi$ zwischen Ausbreitungspunkt A und Lauepunkt L zurückführen. Der Ausbreitungspunkt soll also im reziproken Gitter die Koordinaten

$$-\frac{\mathfrak{k}_0}{2\pi} = -\frac{\alpha\mathfrak{t}}{2\pi} - \frac{(\gamma_0 - d)\,\mathfrak{n}}{2\pi}$$

besitzen. Dann liest man ohne weiteres für kleine „Anpassungen“ d an der Fig. 3 die Beziehungen ab:

$$\begin{cases} \varepsilon_1 = d\cos\vartheta_1 \\ \varepsilon_2 = d\cos\vartheta_2 + \zeta \end{cases} \tag{34}$$

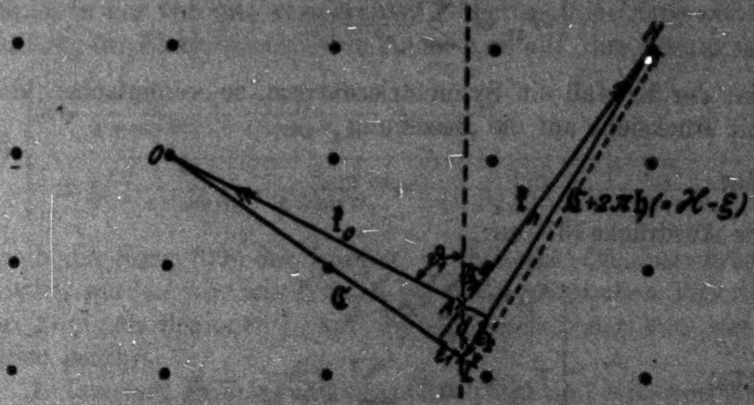
und es kommt im folgenden darauf an, bei gegebenem Anregungsfehler die „Anpassung“ d zu berechnen.

Nunmehr gehen wir an die Behandlung des Gleichungssystems (18). Wir nehmen dazu, wie schon in § 2 S. 63 angedeutet, die Amplituden der beiden Wellen mit den Ausbreitungsvektoren

$$\text{(34a)}\qquad \begin{cases} \mathfrak{k}_0 = \alpha\,\mathfrak{t} + (\gamma_0 - d)\,\mathfrak{n}, & k_0 = \varkappa - \varepsilon_1 \\ \mathfrak{k}_h = \mathfrak{k}_0 + 2\pi\,\mathfrak{h}, & k_h = \varkappa - \varepsilon_2 \end{cases}$$

als groß gegenüber allen anderen an und nennen sie der Hervorhebung halber c_1 und c_2. Dann berechnen wir *alle übrigen* Amplituden in *der* Weise aus den Gleichungen

$$\text{(18)}\qquad \psi_g\,(\varkappa^2 - k_g^2) = -\sum v_p\,\psi_{g-p}\,,$$



Anpassung d und Resonanzfehler ε_1 und ε_2

Fig. 8

daß wir in den rechts stehenden Summen nur die Glieder berücksichtigen, welche die beiden großen Amplituden c_1 und c_2 der beiden Hauptwellen enthalten. Damit erhalten wir für die „kleinen" Amplituden die Werte

$$\text{(35)}\qquad \psi_g = -\frac{c_1\,v_g + c_2\,v_{g-h}}{\varkappa^2 - k_g^2}$$

die wir nunmehr in diejenigen beiden Gleichungen des Systems (18) einsetzen können, welche sich auf die beiden Hauptwellen beziehen. Es sind dies die Gleichungen:

$$\psi_0\,(\varkappa^2 - k_0^2) = 2c_1\,\varkappa\,\varepsilon_1 = -\sum \psi_g\,v_{-g}$$
$$\psi_h\,(\varkappa^2 - k_h^2) = 2c_2\,\varkappa\,\varepsilon_2 = -\sum \psi_g\,v_{h-g}$$

Wir erhalten daraus

$$\left\{\begin{aligned} &c_1 (2\varkappa \varepsilon_1 - V_{11}) - c_2 V_{12} = 0 \\ &c_2 (2\varkappa \varepsilon_2 - V_{22}) - c_1 V_{21} = 0 \end{aligned}\right. \tag{36}$$

mit den Abkürzungen

$$\left\{\begin{aligned} V_{11} &= \sum \frac{v_g v_{-g}}{\varkappa^2 - k_g^2} \\ V_{12} &= - v_{-h} + \sum \frac{v_{-g} v_{-h+g}}{\varkappa^2 - k_g^2} \\ V_{21} &= - v_h + \sum \frac{v_g v_{h-g}}{\varkappa^2 - k_g^2} \\ V_{22} &= \sum \frac{v_{g-h} v_{h-g}}{\varkappa^2 - k_g^2} \end{aligned}\right. \tag{37}$$

Hat der Kristall ein Symmetriezentrum, so vereinfachen sich mit Rücksicht auf die Beziehung

$$v_h = v_{-h} \tag{7a}$$

die Ausdrücke (37) zu:

$$\left\{\begin{aligned} V_{11} &= \sum_g \frac{v_g^2}{\varkappa^2 - k_g^2} \\ V_{12} = V_{21} &= \sum \frac{v_g v_{g-h}}{\varkappa^2 - k_g^2} - v_h \\ V_{22} &= \sum_g \frac{v_{g-h}^2}{\varkappa^2 - k_g^2} \end{aligned}\right. \tag{37a}$$

Wir haben nunmehr dadurch, daß wir auf der rechten Seite der Gleichungen (13) nur die Beiträge der Amplituden der Hauptwellen berücksichtigt haben, das unendliche Gleichungssystem (13) reduziert auf die beiden homogenen Gleichungen (36) zwischen den Amplituden der beiden Hauptwellen. Selbstverständlich könnte man die Näherung weitertreiben. Doch würde dadurch nur der numerische Wert der Größen V_{11}, V_{12}, V_{22} geändert, nicht jedoch der Bau der Gleichungen (36), auf den es prinzipiell allein ankommt. Diese Gleichungen schreiben sich unter Einführung der Anpassung d nach (34):

$$\left\{\begin{aligned} &c_1 (2\varkappa\, d \cos \vartheta_1 - V_{11}) - c_2 V_{12} = 0 \\ &c_2 (2\varkappa\, (d \cos \vartheta_2 + \zeta) - V_{22}) - c_1 V_{12} = 0 \end{aligned}\right. \tag{36a}$$

§ 5. Die Dispersionsgleichung
Bestimmung der Ausbreitungsvektoren

In den beiden Gleichungen (36a), die wir im vorigen Paragraphen gewonnen haben, ist außer den beiden Amplituden der Hauptwellen c_1 und c_2 noch die für die Bestimmung der Ausbreitungsvektoren der dynamischen Wellen maßgebende Größe d unbekannt. Sie bestimmt sich in der üblichen Weise daraus, daß die Determinante der beiden Gleichungen (36a) verschwinden muß:

$$(38)\quad \left(d - \frac{V_{11}}{2\varkappa \cos\vartheta_1}\right)\left(d + \frac{\zeta}{\cos\vartheta_2} - \frac{V_{22}}{2\varkappa\cos\vartheta_2}\right) = \frac{V_{12}{}^2}{4\varkappa^2\cos\vartheta_1\,\cos\vartheta_2}$$

(38) ist in der von uns angestrebten Näherung die *Dispersionsgleichung* für *Elektronenwellen* in einem *Kristall.* Ihre Lösung ist

$$(39)\left\{\begin{aligned} d = {} & \frac{V_{11}}{4\varkappa\cos\vartheta_1} + \frac{V_{22}}{4\varkappa\cos\vartheta_2} - \frac{\zeta}{2\cos\vartheta_2} \\ & \pm\sqrt{\left(\frac{V_{11}}{4\varkappa\cos\vartheta_1} - \frac{V_{22}}{4\varkappa\cos\vartheta_2} + \frac{\zeta}{2\cos\vartheta_2}\right)^2 + \frac{V_{12}{}^2}{4\varkappa^2\cos\vartheta_1\cos\vartheta_2}}\,. \end{aligned}\right.$$

Durch die Form (39) der Lösung, in der eine Quadratwurzel auftritt, werden wir, wie **Ewald** bei der dynamischen Theorie der Röntgenreflexionen¹), auf die Unterscheidung von zwei Fällen geführt:

1. *Lauefall*: Primär- und Sekundärstrahl sind *beide* von der Eintrittsfläche des Primärstrahls *fort* gerichtet. Dann sind $\cos\vartheta_1$ und $\cos\vartheta_2$ beide *positiv*, also werden die beiden Lösungen für d und somit alle Ausbreitungsvektoren stets *reell.* Dieser Fall ist bei den Versuchen von **Thomson**²) und **Rupp**³) realisiert. Allerdings liegt dort insofern ein etwas anderer Fall vor, als es sich um mikrokristalline Metalle handelt. Doch kann man bestimmt sagen, daß ein komplexer Ausbreitungsvektor, welcher bei der Beobachtung der durch den Kristall durchgehenden Elektronen mit starker *Schwächung* des zu beobachtenden Strahls verknüpft wäre⁴), nicht auftreten kann.

---

1) P. P. **Ewald** III, a. a. O., S. 571ff. und besonders S. 585ff.

2) G. P. **Thomson**, a. a. O.

3) E. **Rupp**, a. a. O.

4) Die Amplitude (und Intensität) nimmt bei komplexen Ausbreitungsvektoren, wie im nächsten Paragraphen gezeigt wird, exponentiell beim Fortschreiten in das Kristallinnere ab.

2. *Braggfall:* Der Sekundärstrahl tritt auf der Eintrittsseite des Primärstrahls wieder aus, $\cos\vartheta_2$ ist also *negativ.* Dann ergeben sich für den Fall, daß

$$(40)\quad \left|\frac{V_{11}}{4\varkappa\cos\vartheta_1} - \frac{V_{22}}{4\varkappa\cos\vartheta_2} + \frac{\zeta}{2\cos\vartheta_2}\right| < \frac{V_{12}}{2\varkappa\sqrt{-\cos\vartheta_1\cos\vartheta_2}}$$

komplexe Werte für d, also auch komplexe Resonanzfehler und Ausbreitungsvektoren. Wie wir im nächsten Paragraphen sehen werden, geht in diesem Fall die gesamte Intensität des einfallenden Strahls in den reflektierten über. Wir wollen diesen Fall, der für einen gewissen Wertbereich von ζ eintritt, den Fall der Selektivreflexion nennen, in Präzisierung dieser schon in § 1 gebrauchten Bezeichnung. Unser Gebiet der „Selektivreflexion" stellt sozusagen den Kern eines Laueflecks dar.

Das Analogon zur Selektivreflexion tritt natürlich auch bei Röntgenstrahlen auf. Ewald bezeichnet die Erscheinung mit „Totalreflexion", doch könnte diese Bezeichnung bei uns zu Verwechslungen mit der im § 1, Ende, besprochenen Totalreflexion führen, welche beim Austritt der Elektronen aus dem Kristall auftritt und mit dem Brechungsindex $\mu > 1$ zusammenhängt. Die letztere Erscheinung ist das genaue Analogon zur optischen Totalreflexion und beruht wellentheoretisch auf der Tatsache, daß die Normalkomponente Γ_h der austretenden Vakuumwelle (§ 3) rein imaginär wird, während die Normalkomponente der zugehörigen Kristallwelle reell ist. Es ist ja für den Ausbreitungsvektor im Vakuum

$$|\mathfrak{K}_h|^2 = A_h^2 + \Gamma_h^2 = K^2,$$

für den Ausbreitungsvektor im Kristall bleibt die Komponente parallel der Kristalloberfläche dieselbe:

$$|\mathfrak{k}_h|^2 = A_h^2 + \gamma_h^2 = k_h^2 \approx \varkappa^2 = K^2 + v_0 .$$

Wenn also

$$(41)\qquad |\gamma_h| < v_0 ,$$

so wird $K^2 < A_h^2$, also Γ_h rein imaginär. Das läßt sich auch korpuskular aussprechen: Wenn die zur Oberfläche normale Komponente der Geschwindigkeit eines Elektrons ξ zu klein ist, um die Potentialdifferenz V zwischen Metall und Vakuum zu überwinden, d. h. wenn

$$(41\text{a})\qquad \frac{m}{2}\xi^2 < eV_0$$

so kann das Elektron nicht ins Vakuum austreten.[1]) Nun ist aber der Ausbreitungsvektor $\mathfrak{k}$ der de Brogliewelle nach Größe und Richtung gleich dem $2\pi/h$-fachen des Impulsvektors $m\,\mathfrak{v}$ des Elektrons und demnach können Elektronen nicht austreten, wenn

$$\text{(41b)} \qquad \frac{1}{2m}\left(\frac{h}{2\pi}\right)^2 \gamma_h^2 < e\,V_0$$

Da nun nach (7)

$$\frac{8\pi^2 m e}{h^2} V = U, \quad \frac{8\pi^2 m e}{h^2} V_0 = v_0,$$

so ist die Ungleichung (41a) identisch mit der Bedingung

$$\text{(41)} \qquad |\gamma_h| < v_0 .$$

Interessant ist, daß bei Elektronenwellen die Selektivreflexion die gesamte aus dem Vakuum einfallende Intensität ins Vakuum zurückgelangen läßt, die Totalreflexion wegen des Brechungsindex $\mu > 1$ dagegen die gesamten Elektronen im Kristall zurückhält. Bei Röntgenstrahlen wirken wegen $\mu < 1$ beide Erscheinungen im gleichen Sinne, daß nämlich die ganze Intensität der Röntgenstrahlen ins Vakuum zurückgelangt.

Um uns über das Gebiet der Selektivreflexion näher zu orientieren, setzen wir für eine *zweite* Näherung[1]) die Größen V_{11}, V_{12}, V_{22} konstant in dem ganzen zu betrachtenden Wellenlängengebiet. Dann sehen wir, daß sich das Gebiet der Selektivreflexion um einen mittleren Anregungsfehler

$$\text{(42)} \qquad \zeta_0 = \frac{V_{22}}{2\varkappa} + \frac{V_{11}}{2\varkappa} \cdot \frac{-\cos\vartheta_2}{\cos\vartheta_1}$$

nach beiden Seiten hin symmetrisch erstreckt bis zu den Anregungsfehlern

$$\zeta_1 = \zeta_0 + w, \quad \zeta_{-1} = \zeta_0 - w,$$

wobei die halbe Breite des Gebiets der selektiven Reflexion, ausgedrückt in Einheiten des Anregungsfehlers, gleich

$$\text{(43)} \qquad w = \frac{|V_{12}|}{\varkappa}\sqrt{-\frac{\cos\vartheta_2}{\cos\vartheta_1}}$$

ist („Selektionsbreite"). Gehen wir nach (33) zu den einfallenden Wellenzahlen über und nehmen wir mit Davisson und Germer die Einfallsrichtung normal zur Oberfläche ($\vartheta_1 = 0$, $\vartheta_2 = \pi - \vartheta$), so erhalten wir das Resultat, daß das Gebiet der Selektivreflexion sich um eine mittlere Wellenzahl

---

[1]) Als erste Näherung wollen wir die einfache Theorie mit Brechungsindex betrachten. Die Andeutung einer *dritten* Näherung geben wir im § 7.

$$\kappa_m = \kappa_0 + \frac{V_{11} \cos \vartheta + V_{22}}{2 \kappa_0 (1 + \cos \vartheta)} \tag{42a}$$

nach beiden Seiten hin je um die Wellenzahldifferenz

$$\Delta \kappa = \frac{w}{1 + \cos \vartheta} = \frac{|V_{12}|}{\kappa} \cdot \frac{\sqrt{\cos \vartheta}}{1 + \cos \vartheta} \tag{43a}$$

erstreckt. Das Auflösungsvermögen des Kristalls ergibt sich danach von der Größenordnung

$$\frac{\lambda}{\Delta \lambda} = \frac{\kappa_0}{2 \Delta \kappa} = \frac{\kappa_0^2}{2 |V_{12}|} \frac{1 + \cos \vartheta}{\sqrt{\cos \vartheta}} \approx \frac{\kappa_0^2}{V_{12}}. \tag{44}$$

Wir werden hierauf in §§ 6 und 12 noch zurückkommen. Für beliebige Einfallsrichtungen tritt $\sqrt{-\frac{\cos \vartheta_2}{\cos \vartheta_1}}$ an die Stelle von $\sqrt{\cos \vartheta}$.

Die zur Bestimmung der Ausbreitungsvektoren wichtige „Anpassung" schreibt sich am einfachsten, wenn wir den *Selektionsfehler*

$$W = \frac{\zeta_0 - \zeta}{w} = \frac{V_{22} - V_{11} \frac{\cos \vartheta_2}{\cos \vartheta_1} - 2 \kappa \zeta}{2 |V_{12}| \sqrt{-\frac{\cos \vartheta_2}{\cos \vartheta_1}}} \tag{45}$$

einführen. Dann wird nämlich

$$d = \frac{V_{11}}{2 \kappa \cos \vartheta_1} - \frac{w}{2 \cos \vartheta_2} \left(W \pm \sqrt{W^2 - 1} \right). \tag{46}$$

§ 6. Berechnung der Intensitäten

Die aus den dynamischen Gleichungen (13) gewonnene Dispersionsgleichung (38) liefert für die „Anpassung" d zwei Werte:

$$\left\{ \begin{aligned} d' &= \frac{V_{11}}{2 \kappa \cos \vartheta_1} - \frac{w W}{2 \cos \vartheta_2} - \frac{w}{2 \cos \vartheta_2} \sqrt{W^2 - 1} \\ d'' &= \frac{V_{11}}{2 \kappa \cos \vartheta_1} - \frac{w W}{2 \cos \vartheta_2} + \frac{w}{2 \cos \vartheta_2} \sqrt{W^2 - 1}. \end{aligned} \right. \tag{46a}$$

Jedem Wert von d entspricht ein Paar Ausbreitungsvektoren des Primär- und Sekundärstrahls, die wir unter Einführung von

(47) $\gamma = \gamma_1 = \gamma_0 -$ [illegible] $\frac{V_{11}}{\kappa \cos \vartheta_1} + \frac{w W}{2 \cos \vartheta_2}$ mit $\gamma_0 = \sqrt{\kappa^2 -}$

$\omega = \frac{w}{2 \cos \vartheta_2} \sqrt{\text{[illegible]}^2 - 1}$

nach (34a) in der Form

$$
(48)\qquad \begin{cases}
\mathfrak{k}_1' = \mathfrak{k}_1 + \omega\,\mathfrak{n} \\
\mathfrak{k}_1'' = \mathfrak{k}_1 - \omega\,\mathfrak{n} \\
\mathfrak{k}_1 \;= A\,\mathfrak{T} + \gamma\,\mathfrak{n} = \alpha_1\,\mathfrak{t}_1 + \gamma_1\,\mathfrak{n} \\
\mathfrak{k}_2' = \mathfrak{k}_2 + \omega\,\mathfrak{n} \\
\mathfrak{k}_2'' = \mathfrak{k}_2 - \omega\,\mathfrak{n} \\
\mathfrak{k}_2 \;= \mathfrak{k}_1 + 2\pi\,\mathfrak{h} = \alpha_2\,\mathfrak{t}_2 + \gamma_2\,\mathfrak{n}
\end{cases}
$$

schreiben können. Hierbei bedeutet, wie früher, $\mathfrak{t}_i$ den Einheitsvektor in Richtung der Projektion von $\mathfrak{k}_i$ auf die Kristalloberfläche, $\mathfrak{n}$ denjenigen in Richtung der Kristallnormalen.

Zu jedem Paar Ausbreitungsvektoren in (48) folgt nun aus der 1. Gleichung (36a)

$$c_2 = \frac{2\varkappa d \cos\vartheta_1 - V_{11}}{V_{12}}\,c_1$$

ein bestimmtes Verhältnis zwischen den Amplituden von Primär- und Sekundärstrahl, das sich nach (46a) und (48) schreibt:

$$
(49)\qquad \begin{cases}
c_2' = c_1' \sqrt{-\dfrac{\cos\vartheta_1}{\cos\vartheta_2}}\left(W + \sqrt{W^2 - 1}\right) \\[2ex]
c_2'' = c_1'' \sqrt{-\dfrac{\cos\vartheta_1}{\cos\vartheta_2}}\left(W - \sqrt{W^2 - 1}\right).
\end{cases}
$$

Es bleibt aber bisher die Frage offen, wie sich die Intensität einer gegebenen aus dem Vakuum einfallenden Welle

$$(50)\qquad \psi_0 = C_0\,e^{i(\mathfrak{K}_1\mathfrak{r})} = C_0\,e^{i(\alpha_1\mathfrak{t}_1 + \Gamma_1\mathfrak{n},\,\mathfrak{r})}$$

auf die beiden dynamisch möglichen Paare von Primär- und Sekundärwellen verteilt.

Auf diese Frage geben nun die in § 8 abgeleiteten Oberflächenbedingungen Antwort. Wir fanden dort Beziehungen zwischen den Amplituden der Vakuumwellen und der Kristallwellen, deren Ausbreitungsvektoren bezüglich der Projektion auf die Oberfläche übereinstimmen. Bei unseren Intensitätsberechnungen werden wir nun, entsprechend dem Grade unserer Näherung, nur diejenigen Vakuumwellen in Rücksicht ziehen, die den beiden „Hauptwellen“ im Kristall korrespondieren. Dabei entsprechen streng genommen sowohl der Primär- wie der Sekundärwelle nach (28) an der Eintritts- und an der Austrittsseite je zwei, nämlich eine aus dem Vakuum einfallende und eine ins Vakuum hineindringende, Welle. Von diesen beiden ist aber immer nur eine von beträchtlicher Intensität. Denn für die beiden „Hauptwellen“ wird ja k_1 und k_2 nahe gleich $\varkappa = \sqrt{K^2 + v_0}$, d. h. für nicht allzu „weiche“ Strahlen ($K^2 \gg v_0$) auch ungefähr $k_1 = k_2 = K$. Da aber die zur Oberfläche parallelen Komponenten korrespondierender Kristall- und Vakuumwellen übereinstimmen:

$$\alpha_g = A_g\,,$$

so sind für die Hauptwellen auch die entsprechenden Normalkomponenten einander entweder ungefähr gleich oder entgegengesetzt:

$$\gamma_1 \approx \pm \Gamma_1, \quad \gamma_2 \approx \pm \Gamma_2\,.$$

Dann wird stets eine der beiden Vakuumwellen in den Gleichungen (23) nahezu Null (wir werden sie in unserer Näherung vernachlässigen) und es bleibt nur jeweils auf der Eintrittsseite eine einfallende, auf der Austrittsseite jedes Kristallstrahls eine ausfallende Vakuumwelle übrig.

Auf der Eintrittsseite der Primärwellen $\mathfrak{k}_1'$ und $\mathfrak{k}_1''$ fällt aus dem Vakuum ψ_0 ein. Aus (23) ergibt sich

$$C_0 = c_1' \cdot \frac{\Gamma_1 + \gamma_1 + \omega}{2\,\Gamma_1} + c_1'' \cdot \frac{\Gamma_1 + \gamma_1 - \omega}{2\,\Gamma_1}$$

Vernachlässigen wir hier die kleine Größe ω und schreiben für das arithmetische Mittel der beiden nahe gleichen Größen Γ_1 und γ_1 das geometrische:

$$\frac{\Gamma_1 + \gamma_1}{2} \approx \sqrt{\Gamma_1 \gamma_1}$$

so kommt

$$C_0 = \sqrt{\frac{\gamma_1}{\Gamma_1}}\,(c_1' + c_1'')\,. \tag{51}$$

Auf der Eintrittsseite der Sekundärwelle fällt aus dem Vakuum keine Welle ein, also ist

$$0 = c_2' \cdot \frac{\Gamma_2 - \gamma_2 - \omega}{2\,\Gamma_2}\, e^{i(\mathfrak{k}_2' \mathfrak{r}')} + c_2'' \frac{\Gamma_2 - \gamma_2 + \omega}{2\,\Gamma_2}\, e^{i(\mathfrak{k}_2'' \mathfrak{r}')}$$

wo $\mathfrak{r}'$ einen Ort auf der Eintrittsfläche des Sekundärstrahls bedeutet. Ist diese Fläche der Eintrittsfläche des Primärstrahls parallel und der Abstand beider H, so ergibt sich mit den gleichen Vernachlässigungen wie bei der Primärwelle

$$0 = c_2'\, e^{i\omega H} + c_2''\, e^{-i\omega H}$$

oder unter Benutzung von (49)

$$c_1'\left(W+\sqrt{W_2-1}\right)e^{i\omega H}+c_1''\left(W-\sqrt{W_2-1}\right)e^{-i\omega H}=0\,. \tag{52}$$

Setzen wir noch

$$W=\mathrm{Cos}\,\eta \tag{52a}$$

so bestimmen sich aus den beiden Grenzbedingungen (51) und (52) die beiden Amplituden der zwei Primärwellen:

$$\begin{cases} c_1'=-C\cdot\sqrt{\dfrac{\Gamma_1}{\gamma_1}}\cdot\dfrac{e^{-\eta-i\omega H}}{2\,\mathrm{Sin}\,(\eta+i\omega H)} \\ c_1''=+C\cdot\sqrt{\dfrac{\Gamma_1}{\gamma_1}}\cdot\dfrac{e^{+\eta+i\omega H}}{2\,\mathrm{Sin}\,(\eta+i\omega H)}\,. \end{cases} \tag{53}$$

Die gesamte Primärwelle wird[1]):

$$\begin{cases} \psi_1=C_0\cdot\sqrt{\dfrac{\Gamma_1}{\gamma_1}}\cdot e^{i(\mathfrak{k}_1\mathfrak{r})}\cdot\dfrac{\mathrm{Sin}\,(\eta-i\omega(H-z))}{\mathrm{Sin}\,(\eta+i\omega H)} \\ \quad =C_0\cdot\sqrt{\dfrac{\Gamma_1}{\gamma_1}}\cdot e^{i(\mathfrak{k}_1\mathfrak{r})}\cdot\dfrac{\sqrt{W^2-1}\cos\omega(H-z)+iW\sin\omega(H-z)}{\sqrt{W^2-1}\cos\omega H+iW\sin\omega H}\,. \end{cases} \tag{54}$$

Entsprechend bekommen wir für die Sekundärwelle, wenn wir berücksichtigen, daß $k_2\approx k_1$, also

$$\frac{\cos\vartheta_1}{\cos\vartheta_2}=\frac{\gamma_1}{\gamma_2}$$

ist, den Ausdruck

$$\psi_2=C_0\cdot\sqrt{-\frac{\Gamma_1}{\gamma_2}}\,e^{i(\mathfrak{k}_2\mathfrak{r})}\cdot\frac{i\sin\omega(H-z)}{\mathrm{Sin}\,(\eta+i\omega H)}\,. \tag{54a}$$

Ins Vakuum fallen sowohl in Richtung der Fortsetzung des Primärstrahls wie auch in Richtung des Sekundärstrahls Wellen aus, deren Amplituden sich aus denen des Primär- und Sekundärstrahls im Kristall vermittels der Grenzbedingungen (28) berechnen:

$$\Psi_1=C_0\cdot e^{i(\mathfrak{K}_1\mathfrak{r})}\cdot\frac{\sqrt{W^2-1}}{\sqrt{W^2-1}\cos\omega H+iW\sin\omega H}\cdot e^{i(\gamma_1-\Gamma_1)H}, \tag{55}$$

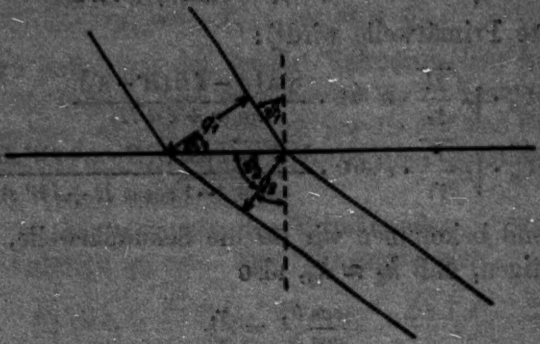
$$\Psi_2=C_0\cdot e^{i(\mathfrak{K}_2\mathfrak{r})}\cdot\frac{i\sin\omega H}{\sqrt{W^2-1}\cos\omega H+iW\sin\omega H}\,. \tag{55a}$$

Der letzte Strahl ist der in den Versuchen von Davisson und Germer beobachtete „reflektierte“.

---

[1]) z bedeutet eine Koordinate in Richtung der in den Kristall hineinweisenden Normalen auf der Oberfläche.

Nun interessiert uns aber weniger der mathematische Ausdruck für die verschiedenen Elektronenwellen, sondern vor allem die Zahl der in der Zeiteinheit durch den Querschnitt jedes Strahls transportierten Elektronen, die „Stromstärke“ S. Diese berechnet sich als Produkt der Elektronengeschwindigkeit mit dem Querschnitt des Elektronenstrahls und der Zahl der pro Volumeinheit vorhandenen Elektronen. Die Elektronengeschwindigkeit ist der Wellenzahl direkt (der Wellenlänge umgekehrt) proportional, der Querschnitt des Elektronenstrahls ist direkt proportional dem Cosinus des Winkels zwischen ihm und der Normalen auf der Kristalloberfläche (vgl. Fig. 4), das Produkt beider Größen ist also der Normalkomponente des Ausbreitungsvektors proportional. Die Zahl der Elektronen pro Volumeinheit wird bekanntlich durch das Quadrat des absoluten Amplitudenbetrages der de Brogliewelle gegeben. Wir bezeichnen die Stromstärke des Primärstrahls im Vakuum



Querschnitt der Strahlenbündel und Richtungscosinus: $\frac{q_1}{q_2} = \frac{\cos\vartheta_1}{\cos\vartheta_2}$

Fig. 4

$$C_0^2 \Gamma_1 = S_0 \tag{56}$$

und haben nun *zwei Fälle* zu unterscheiden:

1. *Außerhalb* des Gebietes der *Selektivreflexion*[1]) ist $W > 1$, also η und ω reell. Die Intensitäten des *Primärstrahls*

$$s_1 = \frac{W^2 - \cos^2\omega\,(H - x)}{W^2 - \cos^2\omega\, H} \cdot S_0 \tag{56a}$$

---

[1]) Die gleichen Überlegungen gelten *stets* für den Lauefall (vgl. S. 79).

und des *Sekundärstrahls*

$$s_2 = \frac{\sin^2 \omega (H - z)}{W^2 - \cos^2 \omega H} \cdot S_0 \tag{56b}$$

sind dann im Kristall periodischen Schwankungen unterworfen, so zwar, daß im Endeffekt die durch einen Querschnitt des Kristalls in Richtung des Primärstrahls transportierte Elektronenanzahl

$$s = s_1 - s_2 = \frac{W^2 - 1}{W^2 - \cos^2 \omega H} \cdot S_0 \tag{56c}$$

unabhängig ist von der speziellen Wahl des Querschnitts. Das ist natürlich schon darum erforderlich, weil sonst in gewissen Schichten des Kristalls ein dauernder Zustrom, in anderen ein dauernder Verlust von Elektronen stattfände, während das ganze von uns betrachtete Wellenfeld der Elektronen *stationär* sein soll. Doch nehmen im einzelnen die Ströme des Primär- und Sekundärstrahls räumlich periodisch, und zwar beide im gleichen Sinne, zu und ab, wobei die Periode einer solchen Intensitätsschwebung

$$\frac{\pi}{\omega} = \frac{2 \pi \cos \vartheta_2}{\omega \sqrt{W^2 - 1}}$$

wenige Atomschichten beträgt. Dieser Befund steht in Analogie zur Ewaldschen *Pendellösung*[1]) im Fall reeller Resonanzfehler. Im Zusammenhang mit den periodischen Intensitätsschwankungen der Elektronenstrahlen im Kristall ist auch die Intensität des ins Vakuum zurück reflektierten beobachtbaren Sekundärstrahles

$$S_2 = S_0 \frac{\sin^2 \omega H}{W^2 - \cos^2 \omega H} \tag{57}$$

ebenso wie die aus der Fläche $z = H$ in Richtung der Fortsetzung des Primärstrahls wieder ins Vakuum tretende Intensität[2])

$$S_1 = S_0 \frac{W^2 - 1}{W^2 - \cos^2 \omega H} \tag{57a}$$

abhängig von der *Dicke* des Kristalls. Die *gesamte* aus dem Kristall austretende Stromstärke des Primär- *und* Sekundärstrahls ist natürlich gleich dem eintretenden Elektronenstrom:

$$S = S_1 + S_2 = S_0 \,. \tag{57b}$$

---

1) Ewald III, a. a. O., S. 586.

2) Dies ist die zum Primärstrahl auf der Austrittsseite gehörige Vakuumwelle, welche wir bisher nicht besonders aufgeführt hatten.

Die Intensität des gebeugten wie des durchgehenden Primärstrahls nach (57) und (57a) ist so empfindlich gegen eine Änderung der Kristalldicke, daß sie schon bei einer Änderung um wenige Atomschichten vom Maximum zum Minimum übergeht. Sie wird daher infolge der geringsten Unregelmäßigkeiten des Kristalls nicht zu beobachten sein. Infolgedessen müssen wir von diesen „Interferenzen an der planparallelen Platte" absehen und über die Dicke des Kristalls *mitteln*. Dann erhalten wir schließlich als Ausdruck für den reflektierten Elektronenstrom

$$S_2 = S_0\left(1 - \frac{\sqrt{W^2-1}}{W}\right) \tag{58}$$

und für den durch den Kristall hindurchgehenden

$$S_1 = S_0\frac{\sqrt{W^2-1}}{W}\,. \tag{58a}$$

2. *Im Gebiet der Selektivreflexion* wird der Selektionsfehler $W < 1$ und dementsprechend η und ω *imaginär*. Der exakte Ausdruck für die Intensität der Primärwelle lautet dann

$$s_1 = S_0 \cdot \frac{e^{2|\omega|(H-z)} + 2 - 4\,W^2 + e^{-2|\omega|(H-z)}}{e^{2|\omega|H} + 2 - 4\,W^2 + e^{-2|\omega|H}}$$

Doch sind bei einigermaßen beträchtlicher Dicke des Kristalls (wegen der immerhin beträchtlichen Größe von ω schon bei etwa 100 Atomschichten) die Glieder $e^{2|\omega|(H-z)}$ und $e^{2|\omega|H}$ weitaus überwiegend und es wird

$$s_1 = S_0\, e^{-2|\omega|z}\,. \tag{59}$$

Ebenso nimmt auch die Intensität des Sekundärstrahls

$$s_2 = S_0\, e^{-2|\omega|z} \tag{59a}$$

exponentiell nach dem Innern des Kristalls zu ab, der in Richtung des Primärstrahls verlaufende Strom wird demnach Null (genau genommen $4\,(1 - W^2)\, e^{-2|\omega|H}$) und es dringt nur die geringe Intensität

$$S_1 = \frac{4\,(1 - W^2)}{e^{2|\omega|H} + 2 - 4\,W^2 + e^{-2|\omega|H}} \approx 4\,(1 - W^2)\, e^{-2|\omega|H} \tag{60}$$

durch den Kristall in Richtung des Primärstrahls hindurch. Die ganzen übrigen einfallenden Elektronen

$$S_2 = S_0 \cdot \frac{e^{2|\omega|H} - 2 + e^{-2|\omega|H}}{e^{2|\omega|H} + 2 - 4\,W^2 + e^{-2|\omega|H}} \tag{60a}$$

gelangen in den *reflektierten* Strahl, und bei genügend großer Dicke des Kristalls wird praktisch

$$S_2 = S_0 \,, \tag{61}$$

d. h.: *Im Gebiet der Selektivreflexion geht der gesamte einfallende Elektronenstrom in den reflektierten Strahl über.*

Die bisherigen Formeln beziehen sich auf fest gegebene Wellenlänge und Einfallsrichtung. Fällt auf den Kristall ein ganzes Wellenlängen*gebiet* auf:

$$\psi = S_0 \int e^{i(\mathfrak{k}\mathfrak{r})} d\,K \,,$$

wie dies praktisch meist der Fall ist, so wird von einer bestimmten Netzebene h_1, h_2, h_3 des Kristalls insgesamt die Intensität

$$\left\{\begin{aligned} \int S_2\, d\,K &= S_0 \int\limits_0^{K_m - \Delta K} \left(1 - \frac{\sqrt{W^2 - 1}}{W}\right) d\,K + S_0 \int\limits_{K_m - \Delta K}^{K_m + \Delta K} d\,K \\ &+ S_0 \int\limits_{K_m + \Delta K}^{\infty} \left(1 - \frac{\sqrt{W^2 - 1}}{W}\right) d\,K = \frac{\pi S_0 w}{1 + \cos\vartheta} \,. \end{aligned}\right. \tag{62}$$

reflektiert. Hiervon entfallen

$$\frac{2\, S_0\, w}{1 + \cos\vartheta}$$

auf das Gebiet der Selektivreflexion, der Rest wird in Form von Wellenlängen zu beiden Seiten dieses Gebietes reflektiert. Der Verlauf der Intensität des reflektierten Strahles als Funktion der mit der Wellenzahl $\varkappa$ durch die Gleichung (45) verknüpften Größe W ist in Fig. 4 dargestellt. Die Intensität fällt nach dieser Kurve zu beiden Seiten des Gebiets der Selektivreflexion sehr rasch ab, so daß die „Halbwertsbreite" eines vom Kristall gebeugten Wellenlängenbereichs

$$B_{1/2} = 2\,\Delta K \sqrt{\frac{4}{3}} = \frac{2\,w}{1 + \cos\vartheta} \sqrt{\frac{4}{3}} = \frac{2\,|V_{12}|}{\varkappa}\, \frac{\sqrt{\cos\vartheta}}{1 + \cos\vartheta} \sqrt{\frac{4}{3}} \tag{63}$$

nicht wesentlich breiter ist als das Gebiet der Selektivreflexion. Das *Auflösungsvermögen* des Kristalls wird demnach bei absolut scharf definierter Einfallsrichtung des Primärstrahls[1])

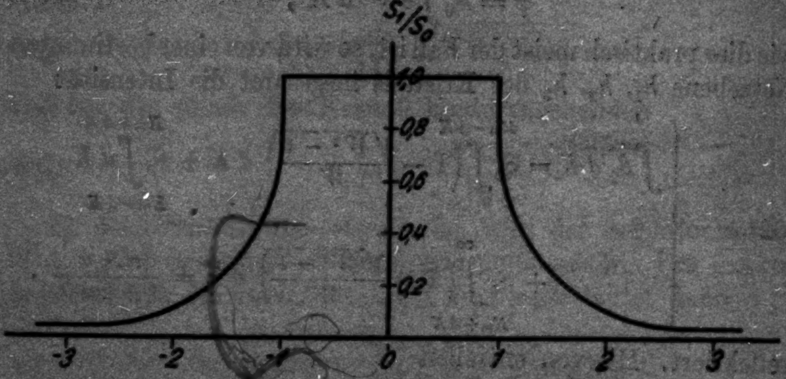
---

[1]) Die Formel gilt für senkrechte Inzidenz des Primärstrahls. Andernfalls tritt $\sqrt{\frac{-\cos\vartheta_2}{\cos\vartheta}}$ an die Stelle von $\sqrt{\cos\vartheta}$, wo ϑ_1 und ϑ_2 die Winkel zwischen einfallendem bzw. reflektiertem Strahl und Kristallnormale bedeuten.

$$(64)\qquad \frac{\lambda}{\Delta\lambda} = \frac{\varkappa_0}{2\Delta\varkappa}\sqrt{\frac{S}{4}} = \frac{\varkappa_0^2}{2V_{12}}\sqrt{\frac{S}{4}}\cdot\frac{1+\cos\vartheta}{\sqrt{\cos\vartheta}}$$

und hat nach § 11 einen numerischen Wert von etwa 100 für Wellenlängen $\Lambda =$ etwa 1 Å. Im übrigen entspricht der Intensitätsverlauf des reflektierten Strahls der von **Ewald**[1]) berechneten Kurve (vgl. Kurve 4).

Die hier aufgestellten Intensitätsformeln dürfen natürlich in *keiner Weise genau* genommen werden. Einmal sind die Größen V_{11}, V_{12}, V_{22} durchaus nicht, wie hier angenommen, von der Wellenzahl $\varkappa$ unabhängig. Daneben geht aber sicher ein großer Teil der Intensität durch die hier vernachlässigten „schwachen Strahlen“ des dynamischen Wellensystems verloren, ein noch erheblicherer scheidet durch unelastische Stöße aus der Zahl der überhaupt beobachteten Elektronen aus. Dazu kommt, daß der einfallende Elektronenstrahl durchaus nicht exakt aus Elektronen einer bestimmten Richtung besteht. Dieser Umstand *verbreitert* natürlich das Wellenlängengebiet, auf das der Kristall mit einer bestimmten Netzebene anspricht, erheblich, und vermindert gleichzeitig die Intensität des reflektierten Strahls im Verhältnis zum einfallenden. Außerdem ist noch der Einfluß der Temperatur (Debyefaktor) unberücksichtigt geblieben, der gleichfalls den reflektierten Strahl schwächt.



Reflektierte Intensität in Abhängigkeit vom Selektionsfehler W

Fig. 5

---

[1] Ewald III, a. a. O., S. 593, Fig. 19 (Braggfall).

§ 7. Andeutung einer dritten Näherung

Wir haben in § 5 die Dispersionsgleichung

$$(36\text{b})\quad \left(\varkappa d \cos\vartheta_1 - \frac{V_{11}}{2}\right)\left(\varkappa d \cos\vartheta_2 + \zeta\varkappa - \frac{V_{22}}{2}\right) = \left(\frac{V_{12}}{2}\right)^2$$

gelöst und in § 6 uns ein Bild von dem Intensitätsverlauf verschafft, indem wir die „dynamischen Potentialgrößen“ konstant gesetzt haben. Nun ist aber z. B.

$$V_{11} = \sum \frac{v_{\mathfrak{g}}^{\,2}}{\varkappa^2 - k_{\mathfrak{g}}^{\,2}}$$

wegen der in jedem Glied auftretenden Resonanznenner

$$(65)\quad \begin{cases} \varkappa^2 - k_{\mathfrak{g}}^{\,2} = \varkappa^2 - |\mathfrak{k}_0 + 2\pi\mathfrak{g}|^2 = \varkappa^2 - k_0^{\,2} - 2(\mathfrak{k}_0, 2\pi\mathfrak{g}) \\ \qquad\qquad - |2\pi\mathfrak{g}|^2 \end{cases}$$

sehr stark abhängig von der Wellenzahl $\varkappa$, welche bekanntlich aus der (gegebenen) Wellenzahl K des einfallenden Strahls im Vakuum vermittels des einfachen Brechungsgesetzes berechnet ist:

$$\varkappa = K\mu = \sqrt{K^2 + v_0}\,.$$

Es läßt sich unschwer eine weitere Näherung durchführen, welche wenigstens das lineare Glied der Abhängigkeit der dynamischen Potentialgrößen von der Wellenzahl berücksichtigt.

Wir nehmen wieder — entsprechend den Versuchen von Davisson und Germer — an, daß die Richtung des Primärstrahls im Kristall unveränderlich gegeben ist, und daß $\mathfrak{C}_0$ der Ausbreitungsvektor *desjenigen* in dieser vorgegebenen Richtung verlaufenden Primärstrahls ist, welcher die Laueschen Gleichungen exakt befriedigen würde [vgl. Ableitung der Gl. (33)]. Ist $|\mathfrak{C}_0| = \varkappa_0$, so wird demnach der zur Wellenzahl $\varkappa$ gehörige Ausbreitungsvektor des Primärstrahls

$$(66)\qquad \mathfrak{k}_0 = \mathfrak{C} - d\,\mathfrak{n} = \frac{\varkappa}{\varkappa_0}\mathfrak{C}_0 - d\,\mathfrak{n}\,,$$

wo $\mathfrak{n}$ ein Einheitsvektor in der Normalrichtung und d gerade die Größe ist, die durch die „Dispersionstheorie“ bestimmt werden soll. Mit Rücksicht auf (30), (33), (34) und (34a) schreibt sich dann der Resonanznenner (65)

$$\begin{aligned} \varkappa^2 - k_{\mathfrak{g}}^{\,2} = &- 4\pi(\mathfrak{g}, \mathfrak{C}_0 + \pi\mathfrak{g}) \\ &- 4\pi(\mathfrak{g}, \mathfrak{C} - \mathfrak{C}_0) + 4\pi(\mathfrak{g}, \mathfrak{C} - \mathfrak{k}_0) + 2\varkappa\varepsilon \end{aligned}$$

oder auch

$$\text{(67)}\quad \begin{cases} \varkappa^2 - h_g^2 = -4\pi(\mathfrak{g}, \mathfrak{E}_0 + \pi\mathfrak{g}) \\ \qquad\qquad - \dfrac{4\pi}{1+\cos\vartheta}\zeta g_\varkappa + 4\pi d g_n + 2\varkappa d \cos\vartheta_1 . \end{cases}$$

Hier sind $g_\varkappa$, g_n die Komponenten des Vektors $\mathfrak{g}$ in der Richtung des Primärstrahls $\mathfrak{E}$ bzw. der Kristallnormale $\mathfrak{n}$. Nunmehr entwickeln wir die dynamischen Potentialgrößen nach den kleinen Größen ζ und d und brechen nach dem ersten Glied der Entwicklung ab. Wegen

$$\varkappa\cos\vartheta_1 + 2\pi g_n = (\mathfrak{E} + 2\pi\mathfrak{g}, \mathfrak{n}) = (\mathfrak{E}_g \mathfrak{n}) = \mathfrak{E}_g^{\mathfrak{n}},$$

wo $\mathfrak{E}_g$ den Ausbreitungsvektor des „schwachen" Strahls g bedeutet, gibt das

$$\text{(68)}\quad \begin{cases} \dfrac{1}{2} V_{11} = \dfrac{1}{2}\sum\limits_g \dfrac{v_g^2}{-4(\mathfrak{g}, \mathfrak{E}_0 + \pi\mathfrak{g})} + \dfrac{\zeta}{1+\cos\vartheta}\sum\limits_g \dfrac{v_g^2 g_\varkappa}{[-4\pi(\mathfrak{g}, \mathfrak{E}_0 + \pi\mathfrak{g})]^2} \\ \qquad\qquad - d \sum \dfrac{v_g^2 \mathfrak{E}_g^{\mathfrak{n}}}{[-4\pi(\mathfrak{g}, \mathfrak{E}_0 + \pi\mathfrak{g})]^2} \end{cases}$$

und die Dispersionsgleichung (38b) geht über in

$$\text{(69)}\qquad (\sigma_{11} d - \tau_{11})(\sigma_{22} d - \tau_{22}) = (\sigma_{12} d - \tau_{12})^2$$

mit den Abkürzungen

$$\text{(70)}\quad \begin{cases} \sigma_{11} = \sum\limits_g \dfrac{v_g^2 \mathfrak{E}_g^{\mathfrak{n}}}{[-4\pi(\mathfrak{g}, \mathfrak{E}_0 + \pi\mathfrak{g})]^2} + \varkappa\cos\vartheta_1 \\ \sigma_{12} = \sum\limits_g \dfrac{v_g v_{h-g} \mathfrak{E}_g^{\mathfrak{n}}}{[-4\pi(\mathfrak{g}, \mathfrak{E}_0 + \pi\mathfrak{g})]^2} \\ \sigma_{22} = \sum\limits_g \dfrac{v_{h-g}^2 \mathfrak{E}_g^{\mathfrak{n}}}{[-4\pi(\mathfrak{g}, \mathfrak{E}_0 + \pi\mathfrak{g})]^2} + \varkappa\cos\vartheta_2 \\ \tau_{11} = \dfrac{1}{2}\sum \dfrac{v_g^2}{-4\pi(\mathfrak{g}, \mathfrak{E}_0 + \pi\mathfrak{g})} + \dfrac{\zeta}{1+\cos\vartheta}\sum \dfrac{v_g^2 g_\varkappa}{[-\pi(\mathfrak{g}, \mathfrak{E}_0 + \pi\mathfrak{g})]^2} \\ \tau_{12} = -\dfrac{1}{2} v_h + \dfrac{1}{2}\sum \dfrac{v_g v_{h-g}}{-4\pi(\mathfrak{g}, \mathfrak{E}_0 + \pi\mathfrak{g})} \\ \qquad\qquad + \dfrac{\zeta}{1+\cos\vartheta}\sum \dfrac{v_g v_{h-g} g_\varkappa}{[-4\pi(\mathfrak{g}, \mathfrak{E}_0 + \pi\mathfrak{g})]^2} \\ \tau_{22} = \dfrac{1}{2}\sum \dfrac{v_{h-g}^2}{-4\pi(\mathfrak{g}, \mathfrak{E}_0 - \pi\mathfrak{g})} \\ \qquad + \zeta\left(\dfrac{1}{1+\cos\vartheta}\sum \dfrac{v_{h-g}^2 g_\varkappa}{[-4\pi(\mathfrak{g}, \mathfrak{E}_0 + \pi\mathfrak{g})]^2} - \varkappa\right). \end{cases}$$

In der „zweiten Näherung“ waren die Werte dieser Größen

$$\sigma_{11} = \varkappa \cos\vartheta_1 \qquad \sigma_{12} = 0 \qquad \sigma_{22} = \varkappa \cos\vartheta_2$$

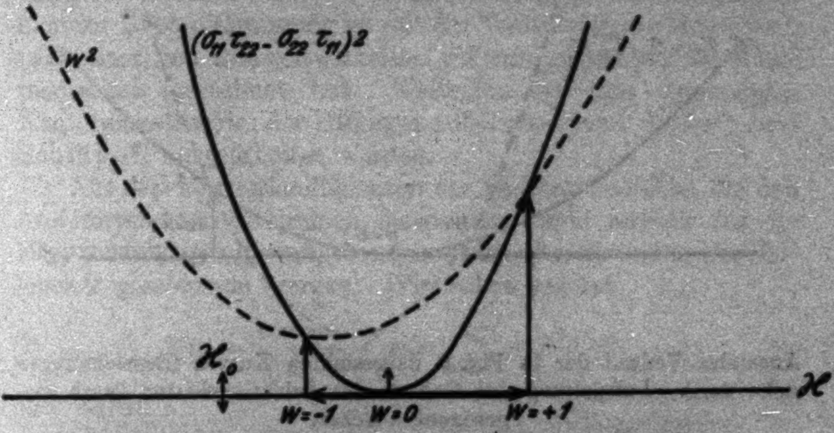
$$\tau_{11} = \tfrac{1}{2} V_{11} \qquad \tau_{12} = \tfrac{1}{2} V_{12} \qquad \tau_{22} = \tfrac{1}{2} V_{22} - \varkappa\zeta$$

Bezeichnen wir noch in Analogie zur zweiten Näherung

(71) $$w^2 = -(\sigma_{11}\tau_{12} - \sigma_{12}\tau_{11})(\sigma_{22}\tau_{12} - \sigma_{12}\tau_{22})$$

und

(72) $$W = \frac{\sigma_{11}\tau_{22} - \sigma_{12}\tau_{12}}{w},$$



Das Gebiet der Selektivreflexion in der dritten Näherung:

$$\left.\begin{array}{r}(\sigma_{11}\tau_{22} - \sigma_{22}\tau_{11})^2 \\ w^2 = -(\sigma_{11}\tau_{12} - \sigma_{12}\sigma_{11})(\sigma_{22}\tau_{12} - \sigma_{12}\tau_{22})\end{array}\right\}$$ als Funktion der Wellenzahl $\varkappa$.

Zwischen den beiden Schnittpunkten der Kurven ($W^2 = 1$) liegt (asymmetrisch zu $W = 0$) das Gebiet der Selektivreflexion (stark ausgezogene $\varkappa$-Achse)

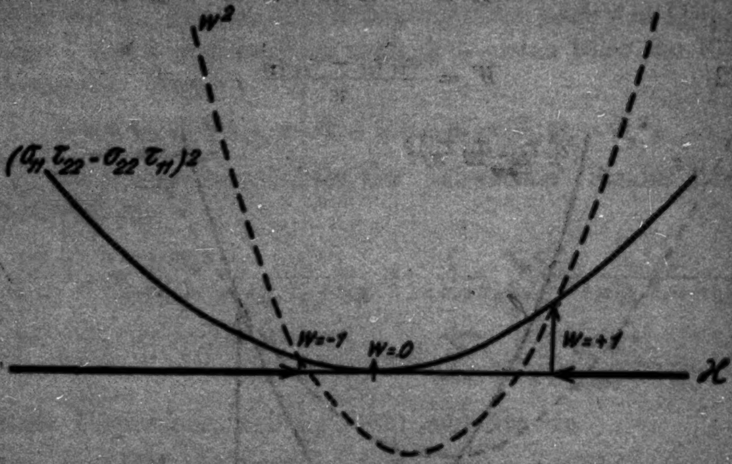
Fig. 6

so erhalten wir die Lösung der Dispersionsgleichung in der zu (46) analogen Form

(73) $$d = \frac{\sigma_{12}\tau_{12} - \sigma_{22}\tau_{11}}{\sigma_{11}\sigma_{22} - \sigma_{12}^2} + \frac{w}{\sigma_{11}\sigma_{22} - \sigma_{12}^2}\left(W \pm \sqrt{W^2 - 1}\right).$$

Es läßt sich zeigen, daß w im allgemeinen für den *Bragg*fall reell ist, und etwa einen Verlauf hat, wie ihn Fig. 6 zeigt. Dann gibt es auch in der dritten Näherung ein Gebiet der „Selektivreflexion“ ($W < 1$). Begrenzt wird es von zwei Wellenzahlen $\varkappa_1$ und $\varkappa_2$, die sich als Wurzeln der in $\varkappa$ quadratischen Gleichung $W^2 = 1$ ergeben. Die Intensitätsformeln des vorigen Paragraphen behalten ihre Gültigkeit, nur ändern w und W ihre Bedeutung.

Bisweilen ist aber auch w imaginär. Dann könnte es unter Umständen vorkommen, daß w^2 und $(\sigma_{11}\tau_{22} - \sigma_{12}\tau_{12})^2$ den in Fig. 7 dargestellten Verlauf haben. Dann ist das Gebiet der Selektivreflexion ($W < 1$) in zwei voneinander getrennte Gebiete geteilt. Es wäre denkbar, daß die doppelt beobachtete Reflexion (642) im {110}-Azimut bei 170 und 188 Volt auf eine derartige Aufspaltung zurückzuführen wäre.



Anomaler Verlauf der in Fig. 6 dargestellten Kurven (Bezeichnungen siehe dort). Aufspaltung des Gebiets der Selektivreflexion (stark ausgezogene $\varkappa$-Achse)

Fig. 7

§ 8. Beziehung zu den Kontinuumstheorien der Röntgenreflexion. Auslöschungsgesetze

Unsere hier entwickelte Theorie der Elektronenbeugung an Kristallen steht in Beziehung zu den sogenannten „Kontinuumstheorien“ der Röntgenreflexionen, welche die Fourierdarstellung der Elektronendichte (Zahl der Elektronen pro Volumeinheit) im Kristall:

$$\varrho^E(\mathfrak{r}) = \sum_g \varrho_g^E e^{2\pi i(\mathfrak{g}\mathfrak{r})} \tag{74}$$

zur Berechnung der für die Intensität der gebeugten Röntgenstrahlen wichtigen *Atomformfaktoren* benutzen. W. H. Bragg[1]) hat zuerst gezeigt, daß der Koeffizient ϱ_h der Fourierdarstellung der Elektronendichte direkt den Atomformfaktor für die Röntgenreflexion $(h_1 h_2 h_3)$ angibt. Zum gleichen Ergebnis gelangte Wentzel[1]) durch wellenmechanische Methoden. Auf Grund dieser Tatsache ist von verschiedenen Autoren[2]) aus den gemessenen Intensitäten des Röntgenbildes die Verteilung der Elektronen in Kristallen, besonders in Alkalihalogeniden, empirisch bestimmt worden. Neuerdings haben James, Waller und Hartree[3]) festgestellt, daß die auf diese Weise empirisch bestimmte Elektronenverteilung in NaCl-Kristallen in guter Übereinstimmung ist mit der Verteilung, die Hartree[4]) nach einer von ihm entwickelten wellenmechanischen Methode theoretisch berechnet hat. Weiterhin ist eine dynamische Kontinuumstheorie der Röntgenreflexionen von Lohr[5]) und Schlapp[6]) ausgearbeitet worden.

---

[1]) W. H. Bragg, Phil. Trans. Roy. Soc. A. 215. S. 253. 1925.

Aus den Fourierkoeffizienten der Elektronendichte, die den Atomformfaktor bestimmen, kann nun direkt auf die für die Elektronenbeugung maßgebenden Fourierkoeffizienten des Potentials geschlossen werden. Wir haben gesetzt

$$(7)\qquad U(\mathfrak{r}) = \frac{8\pi^2 m e}{h^2} V(\mathfrak{r}) = \sum_g v_g e^{2\pi i(\mathfrak{g}\mathfrak{r})}$$

oder auch

$$(75)\qquad V(\mathfrak{r}) = \sum V_g e^{2\pi i(\mathfrak{g}\mathfrak{r})}\,,\quad \text{wo } V_g = \frac{h^2}{8\pi^2 m e} v_g\,.$$

Nun sind aber elektrostatisches Potential und Ladungsdichte verknüpft durch die bekannte Beziehung

$$(76)\qquad \Delta V = 4\pi e\,(\varrho^E - \varrho^K),$$

wo ϱ^E und ϱ^K die räumliche Ladungsdichte der Elektronen und der Atomkerne bedeuten. Die Ladung ist dabei in Vielfachen des Elementarquantums auszudrücken. In einem Kristall

---

1) G. Wentzel, Zeitschr. f. Phys. 43. S. 1. 1927.

2) U. a.: Duane, Proc. Nat. Acad. Sci. 11. S. 489. 1925; Havighurst, ebenda S. 502, 507 und Phys. Rev. 29. S. 1. 1927; James und Miss Firth, Proc. Roy. Soc. A. 117. S. 62. 1927.

3) James, Waller und Hartree, Proc. Roy. Soc. A. 118. S. 334. 1928.

4) Hartree, Cambridge Phil. Soc. Proc. 24. S. 89, 111. 1928.

5) E. Lohr, Wiener Ber. 133. S. 517. 1924; 135. S. 655. 1926.

6) L. Schlapp, Phil. Mag. 1. S. 1009. 1926.

lassen sich V, ϱ^E und ϱ^K in Fourierreihen entwickeln; der Fourierkoeffizient der Kernladung ϱ_g^K berechnet sich dabei aus den Kernladungszahlen Z_i und den Koordinaten $\mathfrak{R}_i$ der Basisatome nach der Gleichung

$$\varrho_g^K = \frac{1}{(\mathfrak{a}_1 [\mathfrak{a}_2 \mathfrak{a}_3])} \sum_i Z_i \, e^{-2\pi i (\mathfrak{R}_i \mathfrak{g})} .$$

Der Fourierkoeffizient ϱ_g soll, etwa durch Intensitätsmessung der Röntgenreflexion $(g_1 g_2 g_3)$, bekannt sein. Dann folgt für den entsprechenden Fourierkoeffizienten des Potentials einfach

$$V_g = \frac{e}{\pi g^2} (\varrho_g^K - \varrho_g^E) \tag{77}$$

g ist der Absolutbetrag des Vektors $\mathfrak{g}$ im reziproken Gitter.

Trotz der weitgehenden Analogie zwischen den Resultaten der dynamischen Theorie der Röntgenreflexionen und unserer Theorie der Elektronenbeugung und trotz der eben besprochenen Beziehung zwischen den fundamentalen Größen beider Vorgänge bestehen aber doch weitgehende Differenzen. Der Grund hierfür ist eigentlich nur ein quantitativer: Die Beeinflussung der Elektronenwellen durch die Kristallfelder ist bei gleicher Wellenlänge viel größer als diejenige der Röntgenstrahlen durch die „schwingenden Dipole" des Kristalls. Das zeigt sich schon im Brechungsindex, der bei Elektronen um einige Hundertstel, bei Röntgenstrahlen nur um Millionstel von der Einheit abweicht. Ebenso wie v_0 gegen K^2 in dem Ausdruck für den Brechungsindex

$$\mu = \sqrt{1 + \frac{V_0}{E}} = \sqrt{1 + \frac{v_0}{K^2}}$$

nicht zu vernachlässigen ist, spielen aber auch die übrigen Fourierkoeffizienten v_g eine Rolle gegenüber den Resonanznennern $\varkappa^2 - k_g^2$ der „schwachen" Strahlen. Das hat zur Folge, daß die de Brogliewellen des Feldes im Kristall, für welche die Resonanznenner *nicht* klein sind, trotzdem noch eine nicht zu vernachlässigende Intensität besitzen und auf die starken Strahlen zurückwirken können. Diese Rückwirkung drückt sich in den „dynamischen Potentialgrößen" V_{11}, V_{12}, V_{22} aus. Bei der Röntgeninterferenztheorie dagegen nimmt die Intensität der Wellen $\mathfrak{k}_g$ so rasch mit der Entfernung des entsprechenden reziproken Gitterpunktes von der Ausbreitungskugel ab, daß die Intensität der „schwachen Strahlen" verschwindend klein wird, man braucht keine „Rückwirkung“ zu berücksichtigen. Dasselbe tritt bei Elektronen sehr viel kleinerer Wellenlängen ein, also etwa in dem von G. P. Thomson untersuchten Bereich von $E = 15$ bis 60 kV entsprechend $\lambda = 0{,}1$ bis 0,05 ÅE. Die Summen in den Potentialgrößen verschwinden, und im Fall *eines* reflektierten Strahles wird $V_{11} = V_{22} = 0$ und $V_{12} = - v_h$.

Die „Rückwirkung“ der schwachen Strahlen auf Primär- und Sekundärstrahl hat zunächst zur Folge, daß die Größe der selektiv reflektierbaren Wellenlänge nicht allein durch den Brechungsindex, sondern daneben noch durch sämtliche Fourierkoeffizienten des Potentials v_g bestimmt wird, d. h. durch den ganzen Potentialverlauf. Bei Röntgenstrahlen und bei Elektronen sehr großer Geschwindigkeit sind diese Größen bereits durch den Brechungsindex bestimmt.

Mit der Rückwirkung in loserem Zusammenhang steht das geringe Auflösungsvermögen und große Reflexionsvermögen des Kristalls für de Brogliewellen.

Ferner werden für Elektronen die Ausdrücke für das integrale Reflexionsvermögen einer Netzebene $(h_1\, h_2\, h_3)$, d. h. für die reflektierte Intensität bei Bombardierung mit Elektronen eines größeren Geschwindigkeits*bereichs*, erheblich komplizierter. Wir fanden für diese Intensität in § 6

$$(62) \quad \int S_2\, d\, K = \frac{\pi\, S_0\, V_{12} \sqrt{\cos\vartheta}}{\varkappa(1 + \cos\vartheta)} = \frac{\pi\, S_0 \sqrt{\cos\vartheta}}{\varkappa(1 + \cos\vartheta)} \left(\sum_g \frac{v_g\, v_{h-g}}{\varkappa^2 - k_g^{\,2}} - v_h \right).$$

Hier geht also wieder die „Rückwirkung“ der schwachen Strahlen ein. Bei Röntgenstrahlen ist, wie oben erwähnt, das „integrale Reflexionsvermögen“ einfach proportional ϱ_h^E. Dasselbe gilt wieder für sehr schnelle Elektronen: V_{12} wird dort gleich $- v_h$.

Auch die Auslöschungsgesetze stimmen unter Umständen für Elektronen- und Röntgenstrahlbeugung nicht mehr überein. Die Röntgenreflexion $(h_1\, h_2\, h_3)$ ist bekanntlich ausgelöscht, wenn der entsprechende Punkt des reziproken Gitters das Gewicht Null hat (Ewald IV), d. h. wenn

$$\varrho_h^E = \varrho_h^K = v_h = 0$$

ist. Dann kann natürlich auch die Elektronenwelle ψ_h *direkt* nicht mehr mit der Primärwelle in Beziehung treten. Denn in der dynamischen Gleichung

$$\psi_h (\varkappa^2 - k_h^2) = - \sum \psi_g v_{h-g}$$

ist die Amplitude ψ_0 der Primärwelle mit dem Faktor v_h behaftet. Doch kann es unter bestimmten Umständen vorkommen, daß in der Summe auf der rechten Seite eine nichtverschwindende Amplitude ψ_g mit einem von Null verschiedenen Koeffizienten v_{h-g} auftritt, und daß dadurch ψ_h mittelbar von endlicher Größe wird. Der Elektronenreflex $(h_1 h_2 h_3)$ wird *auch bei verschwindendem Fourierkoeffizient* v_h dann *nicht ausgelöscht* sein, *wenn* zwei Koeffizienten v_g *und* v_{h-g} *gleichzeitig von Null verschieden* sind.

Für die allereinfachsten Strukturen kann eine solche Durchbrechung der Auslöschungsgesetze allerdings nicht in Frage kommen. Beim einseitig flächenzentrierten Gitter z. B. sind Röntgenreflexionen ausgelöscht, wenn $h_1 + h_2$ ungerade ist. Also muß, damit $v_g \neq 0$ ist, $g_1 + g_2 \equiv 0 \pmod 2$, und damit $v_{h-g} \neq 0$ ist, $(h-g)_1 + (h-g)_2 \equiv 0 \pmod 2$ sein. Daraus folgt aber $h_1 + h_2 \equiv 0 \pmod 2$, mithin $v_h \neq 0$. Hier kann also durch die „Rückwirkung" schwacher Strahlen keine Elektronenreflexion auftreten, wenn die entsprechende Röntgenreflexion ausgelöscht ist. Dasselbe gilt z. B. für das allseitig flächenzentrierte und für das raumzentrierte Gitter.

Ist dagegen für Röntgenstrahlen dann *Auslöschung* beobachtet, *wenn* ein bestimmter *Index* oder eine Indexsumme (oder Differenz) *durch* eine *gewisse Zahl* p *teilbar* ist, so wird dies Auslöschungsgesetz für Elektronenbeugung im allgemeinen *durchbrochen*. Es sei z. B. $(h_1 h_2 h_3)$ ausgelöscht, wenn

$$h_1 \equiv r\, p \pmod{n\, p},$$

wo p eine ganze Zahl > 1 bedeutet, und r eine oder mehrere Zahlen in der Reihe 0,1 . . . n-1 durchlaufen kann.1) Dagegen sei

$$h_1 \not\equiv 0 \,(\mathrm{mod.}\, p)$$

---

1) Die beiden anderen Indizes h_2 und h_3 können dabei noch ziemlich beliebigen Bedingungen unterworfen sein, die hier nicht interessieren. Genau dasselbe gilt natürlich, wenn z. B. das Auslöschungsgesetz

$$h_1 + h_2 \equiv r\, p \pmod{n\, p}$$

lautet usw.

— unter denselben Bedingungen für h_2, h_3 — nicht ausgelöscht. Dann ist stets

$$v_g \neq 0, \quad \text{wenn} \quad g_1 \not\equiv 0 \pmod{r},$$
$$v_{h-g} \neq 0, \quad \text{wenn} \quad (h-g)_1 \not\equiv 0 \pmod{p},$$

also etwa

$$(h-g)_1 \equiv r\,p - g_1 \pmod{n\,p}.$$

Die Elektronenreflexion h tritt demnach auf, obwohl $h_1 \equiv r\,p$ (mod $n\,p$), also $v_h = 0$ ist.

Ein Beispiel hierfür ist z. B. Diamant. Dort sind ausgelöscht

1. alle Reflexe mit „gemischten" (geraden und ungeraden) Indizes,

2. alle Reflexe, für die $h_1 + h_2 + h_3 \equiv 2 \pmod{4}$.

Das zweite Gesetz ist für Elektronen durchbrochen, denn es ist z. B.

$$v_g \neq 0, \quad \text{wenn} \quad g_1 + g_2 + g_3 \equiv 1 \pmod{4}$$

und

$$v_{h-g} \neq 0, \quad \text{wenn} \quad (h-g)_1 + (h-g)_2 + (h-g)_3 \equiv 1 \pmod{4}.$$

ψ_h tritt demnach auf, auch wenn $h_1 + h_2 + h_3 \equiv 2 \pmod{4}$.[1]

Auch SiC (Karborund II) verhält sich ähnlich. Hier ist die Röntgenbeugung $h_1 - h_2 \equiv 0 \pmod{3}$ ausgelöscht [falls nicht $h_3 \equiv 0 \pmod{6}$, was aber belanglos ist]. Auch diese Auslöschung findet bei der Elektronenbeugung nicht mehr statt.

Dagegen bleiben alle Auslöschungsgesetze

$$h_1 \not\equiv 0 \pmod{p}$$

und ähnliche bestehen. Denn hier sind v_g und v_{h-g} nur endlich, wenn g_1, $(h-g)_1$ und folglich auch h_1 durch p teilbar sind. Es können in diesem Fall nur Elektroneninterferenzstrahlen entstehen, wenn $v_h \neq 0$ ist, d. h. wenn sie auch schon direkt aus dem Primärstrahl entstehen.

Für große Elektronengeschwindigkeiten kommt die „mittelbare Reflexion" infolge der Rückwirkung der schwachen

---

[1] Es ist nicht undenkbar, daß genau die entsprechende Erscheinung für die nicht vollkommene Auslöschung des Röntgenreflexes (222) beim Diamant mit verantwortlich ist. Da Diamant ein Idealkristall ist, mag der kleine Einfluß der „schwachen" Strahlen z. B. (111) (111) usw. genügen, um die Reflexion (222) „mittelbar" hervorzurufen.

Strahlen natürlich nicht mehr in Frage. Für kleine Geschwindigkeiten kann sie wohl beobachtet werden, falls sich ein leitender Kristall mit passender Struktur findet. Allerdings werden durch die unelastischen Stöße alle Sekundärstrahlen ψ_g stark geschwächt und diese Schwächung tritt bei den „mittelbar reflektierten" Strahlen zweimal ein, da sie (nach der Braggschen Auffassung) als durch zweimalige Netzebenenreflexion des Primärstrahles entstanden gedacht werden müssen. Ihre Intensität wird deshalb in praxi erheblich geringer sein, als die der direkt reflektierten Strahlen, obwohl sie nach der hier entwickelten Theorie von etwa der gleichen Intensität sein müßten wie diese.

§ 9. Symmetrische Reflexion. Koordinatentransformation

In den Versuchen von Davisson und Germer trifft der Primärstrahl senkrecht auf eine Oktaederfläche des kubisch-flächenzentrierten Nickelkristalls auf, d. h. in Richtung einer *dreizähligen Achse*. Außerdem sind durch dieselbe Kristallnormale sowie durch die Höhen der gleichseitigen Dreiecke, welche durch die in der Oktaederfläche liegenden Atome gebildet werden, drei um 60° gegeneinander gedrehte Spiegelebenen bestimmt. Infolge dieser Symmetrieeigenschaften des Kristalls bezüglich des Primärstrahls treten in den Versuchen reflektierte Strahlen jeweils nicht in einer, sondern in *drei* oder *sechs* zueinander symmetrischen Richtungen auf.

Drei symmetrische Reflexionsrichtungen kommen bei den Reflexionen im (111)- und (100)-Azimut in Frage. Sie gehen durch Drehung um 120° um den Primärstrahl als Achse auseinander hervor. Die Strahlen verlaufen in diesem Fall in den genannten *Spiegelebenen*. In allen übrigen Azimuten treten stets *sechs* Strahlen gleichzeitig auf, von denen je drei durch Drehung um Vielfache von 120° auseinander hervorgehen, während man das eine Tripel aus dem anderen durch Spiegelung an einer der Spiegelebenen erhält. Die von Davisson und Germer außer im (111)- und (100)-Azimut allein beobachtete Reflexion im (110)-Azimut ist dadurch ausgezeichnet, daß alle Strahlen *senkrecht* zu je einer Spiegelebene verlaufen, infolgedessen gehen alle sechs symmetrischen Strahlen durch Drehungen um Vielfache von 60° um den Primärstrahl ineinander über.

Die anschaulich klare Tatsache der Reflexion in mehreren symmetrischen Richtungen für den Fall, daß der Primärstrahl längs einer Symmetrieachse einfällt, läßt sich auch rechnerisch nach der hier entwickelten Theorie verstehen. Man benutzt dazu die Tatsache, daß

$$U(\mathfrak{r}) = \frac{8\pi^2 m e}{h^2} V(\mathfrak{r}) = \sum_{g} v_g e^{2\pi i (\mathfrak{g}\mathfrak{r})} \tag{7}$$

in sich selbst übergeht, wenn der Ortsvektor $\mathfrak{r}$ um eine n-zählige Drehachse um den Winkel $2\pi/n$ gedreht wird. Dann müssen nämlich die beiden Koeffizienten v_g und v_h gleich sein, falls $\mathfrak{g}$ aus $\mathfrak{h}$ durch eine Drehung um die entsprechende Symmetrieachse des reziproken Gitters, gleichfalls um $2\pi/n$ oder ein Vielfaches davon, hervorgeht. Ebenso involviert eine Symmetrieebene die Gleichheit je zweier Koeffizienten v_g und v_h, wenn der Vektor $\mathfrak{g}$ in $\mathfrak{h}$ durch Spiegelung an der Symmetrieebene (im reziproken Gitter) übergeführt wird.

Auf Grund dieser Symmetrieeigenschaften der Fourierkoeffizienten läßt sich leicht zeigen, daß die dynamischen Potentialgrößen für alle symmetrisch reflektierten Strahlen gleich sind. In der Ableitung der Gleichungen (36) des § 4 müssen wir, statt wie dort nur zwei, nunmehr die $n+1$-Amplituden

$$c_1,\ c_2^1,\ c_2^2 \ldots c_2^n$$

des Primär- und der n-Sekundärstrahlen als groß annehmen. Dann erhalten wir für die Amplitude eines schwachen Strahls aus den dynamischen Gleichungen (13) statt des Ausdrucks (35) jetzt:

$$\psi_g = -\frac{c_1 v_g + \sum_i c_2^i v_{g-h_i}}{\varkappa^2 - k_g^2} \tag{35a}$$

und wenn wir das in die dynamischen Gleichungen für Primärstrahl und Sekundärstrahlen

$$c_1(\varkappa^2 - k_0^2) = -\sum \psi_g v_{-g}$$
$$c_2^i(\varkappa^2 - k_h^{i\,2}) = -\sum \psi_g v_{h^i - g}$$

einsetzen, so kommt

$$\left\{\begin{aligned} c_1(2\varkappa\varepsilon_1 - V_{11}) - \sum_{i=1}^{n} c_2^i V_{12}^i &= 0 \\ -c_1 V_{12}^i + c_2^i\, 2\varkappa\varepsilon_2^i - \sum_{j=1}^{n} V_{22}^{ij} c_j &= 0 \quad \text{für alle } i\,(1, 2, \ldots n). \end{aligned}\right. \tag{36b}$$

Hier bedeutet — unter der Voraussetzung eines Symmetriezentrums —

$$(37\,\text{b})\quad \left\{\begin{aligned} V_{11} &= \sum \frac{v_g^2}{\varkappa^2 - k_g^2} \\ V_{12}^i &= \sum \frac{v_g\, v_{h^i - g}}{\varkappa^2 - k_g^2} - v_{h^i} \\ V_{22}^{ij} &= \sum \frac{v_{g-h^i}\, v_{g-h^j}}{2\varkappa^2 - k_g^2} - v_{h^i - h^j} \qquad \text{für } i \neq j \\ V_{22}^{ii} &= \sum \frac{v_{g-h^i}}{\varkappa^2 - k_g^2} \end{aligned}\right.$$

Es folgt dann aus der Symmetrie des Problems und läßt sich auch rechnerisch nachweisen, daß $V_{12}{}^i$ wie auch $\sum\limits_j V_{22}{}^{ij}$ für alle i gleich sind. Die Sekundärwellen haben alle die gleiche Amplitude. Setzen wir noch

$$(78)\quad \left\{\begin{aligned} \varepsilon_2 &= \varepsilon_2{}^i & c &= c_2{}^i \sqrt{n} \\ V_{12} &= V_{12}{}^i \sqrt{n} & V_{22} &= \sum_{j=1}^{n} V_{22}{}^{ij} \end{aligned}\right.$$

so gehen die Gleichungen (36 b) genau in die Gleichungen

$$(36)\quad \left\{\begin{aligned} c_1 (2\varkappa\, \varepsilon_1 - V_{11}) - c_2 V_{12} &= 0 \\ - c_1 V_{12} + c_2 (2\varkappa\, \varepsilon_2 - V_{22}) &= 0 \end{aligned}\right.$$

über, wie wir sie früher für *einen* reflektierten Strahl abgeleitet haben.[1]) Alle dort über die Dispersionsgleichung usw. an-

---

[1]) Die entsprechenden Überlegungen gelten *nicht* mehr, wenn zufällig für zwei reflektierte Strahlen gleichzeitig die Laueschen Gleichungen erfüllt sind. Hierher gehören z. B. die Reflexionen dritter Ordnung in den Azimuten {111} und {100}, die nach der elementaren Beugungstheorie immer paarweise bei der gleichen Wellenlänge auftreten sollten, jedoch bei Elektronen bei verschiedenen Wellenlängen beobachtet sind (Davisson und Germer II, S. 733). Dort sind die Potentialgrößen V_{12} und V_{22} verschieden. Das zeigt folgendes Beispiel: Die Reflexionen $\mathfrak{h}' = (660)$ und $\mathfrak{h}'' = (822)$ sollen gleichzeitig auftreten. Es ist auch $v_h{}' = v_h{}''$, da die Absolutwerte von h, welche bei kugelsymmetrischen Atomen allein die Koeffizienten v_h bestimmen (§ 11), beidemal gleich

$$\sqrt{\frac{36}{a^2} + \frac{36}{a^2}} = \sqrt{\frac{64}{a^2} + \frac{4}{a^2} + \frac{4}{a^2}} = \frac{1}{a}\sqrt{72}$$

sind. Doch ist z. B. für $\mathfrak{g} = (911)$

$\mathfrak{h}_1{}' - \mathfrak{g} = (6-9,\ 6-1,\ 0-1) = (\bar{3}51)$ $\quad \mathfrak{h}_2{}' - \mathfrak{g} = (5\bar{3}1)$ $\quad \mathfrak{h}_3{}' - \mathfrak{g} = (559)$

$\mathfrak{h}_1{}'' - \mathfrak{g} = (\bar{1}11)$ $\quad \mathfrak{h}_2{}'' - \mathfrak{g} = (7\bar{7}1)$ $\quad \mathfrak{h}_3{}'' - \mathfrak{g} = (71\bar{7})$

gestellten Betrachtungen bleiben also dieselben, auch die Intensität aller reflektierten Strahlen zusammen bleibt dieselbe wie früher, während auf jeden einzelnen nach (78) natürlich nur mehr $1/n$ der gesamten reflektierten Intensität kommt. Wesentlich verändert werden nur die Ausdrücke für die dynamischen Potentialgrößen, die wir symmetrisch schreiben:

$$V_{11} = \sum_g \frac{v_g^2}{\varkappa^2 - k_g^2}$$

$$V_{12} = \frac{1}{\sqrt{n}} \sum_g \frac{v_g \sum_{i=1}^{n} v_{h^i - g}}{\varkappa^2 - k_g^2} - \frac{1}{\sqrt{n}} \sum_{i=1}^{n} v_{h^i} \tag{79}$$

$$V_{22} = \frac{1}{n} \sum_g \frac{\left(\sum_{i=1}^{n} v_{h^i - g}\right)^2}{\varkappa^2 - k_g^2} - \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{n} v_{h^i - h^j}.$$

Der Strich bedeutet, daß $i = j$ (v_0) anzunehmen ist.

Wir können jetzt die dynamischen Potentialgrößen im Spezialfall der Versuche von Davisson und Germer berechnen, müssen aber dazu beachten, daß die kubischen Achsen des Nickelkristalls[1] unter gleichen Winkeln gegen die (111)-Oberfläche des Kristalls aus diesem heraus gerichtet sind. Die symmetrisch reflektierten Strahlen gehen dann jeweils durch Permutation der drei Reflexionsindizes auseinander hervor. Dabei ergeben sich im allgemeinen 6 symmetrisch reflektierte Strahlen; nur wenn die Reflexion im (100)- oder (111)-Azimut erfolgt, werden 2 Reflexionsindizes gleich und man erhält durch Permutation nur 3 reflektierte Strahlen (vgl. Anfang dieses Paragraphen). Die Primärwelle ist in den Kristall senkrecht hineingerichtet, ihr Ausbreitungsvektor $\mathfrak{k}_0$ hat deshalb nach jeder Achse die Komponente $-\frac{\mathfrak{k}_0}{\sqrt{3}}$. Für den Fall exakter Erfüllung der Laueschen Gleichungen bekommt man daher für die Resonanznenner (vgl. § 7, Gl. 70)

Man entnimmt aus Tabelle 3 (§ 10, S. 123)

$$\sum v_{h^{i'} - g} = 2 \cdot 0{,}80 + 0{,}24 = 1{,}84,$$
$$\sum v_{h^{i''} - g} = 3{,}57 + 2 \cdot 0{,}30 = 4{,}17.$$

Die Potentialgrößen V_{12} und V_{22} sind für die beiden reflektierten Strahlen verschieden. Es ist daher verständlich, daß die beiden Beugungsstrahlen für Elektronen nicht mehr zusammenfallen.

[1] In der ersten vorläufigen Mitteilung (Naturwissenschaften 15. S. 787. 1927) benutzte ich andere Koordinaten.

$$
(80)\quad \begin{cases} -4\pi(\mathfrak{g}, \mathfrak{E}_0 + \pi\,\mathfrak{g}) = \dfrac{4\pi}{a\sqrt{3}}\varkappa_0(g_1 + g_2 + g_3) \\ -\dfrac{4\pi^2}{a^2}(g_1^2 + g_2^2 + g_3^2)\,. \end{cases}
$$

Hier ist a die Seite des Elementarkubus, und $\varkappa_0$ wird dadurch bestimmt, daß für den Sekundärstrahl der Resonanzfehler verschwindet

$$
\frac{4\pi}{a\sqrt{3}}\varkappa_0(h_1 + h_2 + h_3) = \frac{4\pi^2}{a^2}(h_1^2 + h_2^2 + h_3^2)\,.
$$

Also gilt:

$$
(80\text{a})\qquad \varkappa_0 = \frac{\pi\sqrt{3}}{a}\,\frac{h_1^2 + h_2^2 + h_3^2}{h_1 + h_2 + h_3}
$$

in Übereinstimmung mit Gl. (6) des ersten Paragraphen. Wir führen noch die Abkürzungen ein:

$$
(81)\quad \begin{cases} G^2 = g_1^2 + g_2^2 + g_3^2 \\ \bar{g} = g_1 + g_2 + g_3 \\ \varkappa = \dfrac{h_1^2 + h_2^2 + h_3^2}{h_1 + h_2 + h_3} = \dfrac{H^2}{\bar{h}} \\ \bar{v}_{g-h} = \text{Summe aller } v_{g-h}\text{, die durch Permutation} \end{cases}
$$

der drei Komponenten von g untereinander entstehen.

Dann ist

$$
(82)\quad \begin{cases} \sigma_{11} = \dfrac{a^3}{16\pi^3\sqrt{3}}\sum_g \dfrac{v_g^2(3\varkappa - 2\bar{g})}{(\varkappa\bar{g} - G^2)^2} \\ \sigma_{12} = \dfrac{a^3\sqrt{n}}{16\pi^3\sqrt{3}}\sum_g \dfrac{v_g\bar{v}_{h-g}(3\varkappa - 2\bar{g})}{(\varkappa\bar{g} - G^2)^2} \\ \sigma_{22} = \dfrac{a^3 n}{16\pi^3\sqrt{3}}\sum_g \dfrac{(\bar{v}_{h-g})^2(3\varkappa - 2\bar{g})}{(\varkappa\bar{g} - G^2)^2} \\ \tau_{11} = \dfrac{a^2}{8\pi^2}\sum_g \dfrac{v_g^2}{\varkappa\bar{g} - G^2} - \dfrac{\zeta}{1 + \cos\vartheta}\,\dfrac{a^3}{8\pi^3\sqrt{3}}\sum_g \dfrac{v_g^2\bar{g}}{(\varkappa\bar{g} - G^2)^2} \\ \tau_{12} = -\dfrac{\sqrt{n}}{2}v_h + \dfrac{a^2\sqrt{n}}{8\pi^2}\sum_g \dfrac{v_g\bar{v}_{h-g}}{\varkappa\bar{g} - G^2} \\ \qquad\qquad - \dfrac{\zeta}{1 + \cos\vartheta}\,\dfrac{a^3\sqrt{n}}{8\pi^3\sqrt{3}}\sum_g \dfrac{v_g\bar{v}_{h-g}\bar{g}}{(\varkappa\bar{g} - G^2)^2} \\ \tau_{22} = -\sum\limits_{i=2}^{n} v_{h^1-h^i} + \dfrac{a^2 n}{8\pi^2}\sum_g \dfrac{\bar{v}_{h-g}^2}{\varkappa\bar{g} - G^2} \\ \qquad\qquad - \zeta\left(\dfrac{1}{1 + \cos\vartheta}\,\dfrac{a^3 n}{8\pi^3\sqrt{3}}\sum_g \dfrac{\bar{v}_{h-g}^2\bar{g}}{(\varkappa\bar{g} - G^2)^2} + \varkappa\right). \end{cases}
$$

§ 10. Berechnung und Diskussion der Austrittsarbeit

Wir haben die Theorie der Kristallbeugung von Elektronen bis hierher entwickelt, ohne die numerische *Größe* der zu erwartenden Effekte angeben zu können. Wir sind dabei von der rein wellenkinematischen Theorie des § 1 zu einer dynamischen Theorie vorgeschritten und haben gesehen, daß das *mittlere Potential* V_0 im Kristall verantwortlich ist dafür, daß der Kristall einen *Brechungsindex* für de Brogliewellen

$$\mu = \sqrt{1 + \frac{V_0}{E}}$$

besitzt, der Potential*verlauf* dagegen alle feineren Erscheinungen verursacht. Wir wollen nunmehr das Versäumte nachholen, und auf Grund einer wellenmechanischen Vorstellung von den Feldern der Kristallatome zunächst zu einer Abschätzung des mittleren Potentials V_0, späterhin auch zu einer Bestimmung der höheren Fourierkoeffizienten V_h des Potentials gelangen.

Das *mittlere Potential* V_0 ist das absolute Glied der Fourierentwicklung des elektrostatischen Potentials V im Kristall[1]) und berechnet sich als Raumintegral über das an jedem Punkt der Elementarzelle des Kristalls herrschende Potential $V(\mathfrak{r})$, dividiert durch das Volumen der Elementarzelle:

$$V_0 = \frac{1}{(\mathfrak{a}_1[\mathfrak{a}_2\,\mathfrak{a}_3])} \int\limits_{\text{El.-Z.}} V(\mathfrak{r})\,d\tau\,. \tag{83}$$

Zu dem Potential im Aufpunkt $\mathfrak{r}$ trägt — zum mindesten bei neutralen Atomen, mit denen wir es zu tun haben — den allergrößten Teil diejenige Elementarzelle bei, in welcher der Aufpunkt $\mathfrak{r}$ liegt. Trotzdem wollen wir der Allgemeinheit wegen auch die Beiträge der übrigen Elementarzellen auf das Potential der von uns betrachteten mit berücksichtigen. Nun sind alle Elementarzellen gleich gebaut. Bezeichnen wir also die von uns betrachtete Elementarzelle mit 0, und alle anderen Zellen durch die Verschiebung $\mathfrak{P}$, durch welche sie aus der Zelle 0 hervorgehen, so ist klar, daß die Ladungsverteilung der Zelle 0 in der Zelle $\mathfrak{P}$ genau das gleiche Potential erzeugt wie die Zelle $-\mathfrak{P}$ in der Zelle 0. Wir können also die Integration

---

1) Die Fourierentwicklung von V unterscheidet sich von unserer Entwicklung (7) durch den Faktor $\frac{h^2}{8\pi^2 m e}$.

über das von *sämtlichen* Atomen des Kristalls auf *eine* Elementarzelle ausgeübte Potential *ersetzen* durch eine Integration über das von den Atomen *einer* Elementarzelle im *ganzen* Kristall erzeugte Potential. D. h. wir berücksichtigen den Einfluß aller Kristallatome, indem wir zur Berechnung des Potentials $V(\mathfrak{r})$ nur die Atome einer Elementarzelle heranziehen, und dafür $V(\mathfrak{r})$ über den unendlichen Raum integrieren. Besteht der Kristall aus neutralen Atomen, so kann man dieses Integral wieder als Summe der Integrale über die von den Einzelatomen herrührenden Potentiale auffassen[1]:

$$V_0 = \sum_i \int_0^\infty V_i(\mathfrak{r})\, d\tau .$$

Darin bedeutet $V_i(\mathfrak{r})$ das Potential, das vom $i$ten Atom der Basis auf einen Aufpunkt ausgeübt wird, dessen Ortsvektor, bezogen auf den Kern ebendieses Atoms, $\mathfrak{r}$ ist.

Wir haben bereits in § 1 aus der Überlegung heraus, daß der Metallkristall nicht an Elektronen verarmen darf, $V_0 > 0$ gefordert. Nun sehen wir den theoretischen Grund hierfür ein: Für das Feld an einem Punkt $\mathfrak{r}$, der im Innern der Ladungswolke eines neutralen Atoms[2]) liegt, scheiden alle die Elektronen aus, die sich außerhalb einer Kugel um den Kern mit dem Radius $r = |\mathfrak{r}|$ befinden. Der für das Feld bestimmende Atom*rest* ist dann stets positiv geladen, weil der Atomkern durch den innerhalb der Kugel r befindlichen *Teil* der Elektronenwolke nicht vollständig neutralisiert wird. Ein nach außen hin elektrisch neutrales Atom verhält sich bezüglich des elektrischen Feldes in einem Aufpunkt in seinem Innern wie eine im Kern konzentrierte Punktladung, deren Betrag mit zunehmender Entfernung des Aufpunktes vom Kern abnimmt, jedoch stets positiv bleibt. Das elektrostatische Potential im Innern eines neutralen Atoms, und ebenso das mittlere Potential V_0 in einem aus neutralen Atomen zusammengesetzten Kristall ist demnach stets positiv, in Übereinstimmung mit unserer früheren Überlegung.

---

1) Für *Ionen* konvergieren die Raumintegrale über die Potentiale der einzelnen Ionen nicht mehr, sondern nur noch das Integral über das von der ganzen — neutralen — Elementarzelle herrührende Potential.

2) Die folgenden Überlegungen beziehen sich streng genommen nur auf kugelsymmetrische Atome (vgl. die vereinfachenden Annahmen weiter unten), wenn man weit genug ins Innere geht, gelten sie natürlich allgemein, so daß die Folgerung für V_0 wohl für jeden Kristall aus neutralen Atomen besteht.

Um das mittlere Potential V_0 in einem Kristall wirklich zu berechnen, müssen wir nun ziemlich weitgehende Idealisierungen vornehmen:

1. Wir nehmen die einzelnen Atome des Kristalls als *kugelsymmetrisch* an, wie wir dies bereits eben in unseren qualitativen Betrachtungen getan haben. Für die abgeschlossenen Schalen freier[1]) Atome gilt diese Annahme nach Unsöld[2]) exakt, und sie wird für die inneren, fest gebundenen Elektronen auch noch unter der Einwirkung der (nicht kugelsymmetrischen) Felder der übrigen Kristallatome sehr weitgehend sich an die wirklichen Verhältnisse anschließen. Die äußeren Elektronen werden durch diese Felder sicher stärker deformiert, doch wird man wegen des raschen Abfalls der Felder neutraler Atome besonders bei sehr symmetrischen Kristallen auch hier noch die Annahme kugelsymmetrischer Verteilung rechtfertigen können.

2. Wir setzen für die Elektronen *Wasserstoffeigenfunktionen* voraus. Den innerhalb einer bestimmten abgeschlossenen Elektronenschale befindlichen Rumpfelektronen tragen wir dabei durch *Abschirmungszahlen* Rechnung, die wir aus der Arbeit von L. Pauling[3]) „Electron distribution in many electron atoms" entnehmen. Die Benutzung einer kontinuierlichen Verteilung der Elektronen über das Atom hat nicht die Mängel, die der Methode der Vereinigung der Ladung jeder abgeschlossenen Schale auf einer Kugelschale von passend gewähltem Radius anhaften (ganz unübersichtliche Werte der Fourierkoeffizienten, die außerordentlich empfindlich sind gegen die Wahl der Radien der Kugelschalen). Doch entspricht die Verteilung der Elektronen gerade nach *Wasserstoff*eigenfunktionen sicher nicht den wahren Verhältnissen in komplizierteren Atomen, weil sie voraussetzt, daß das Elektron sich im Potentialfeld einer Punktladung bewegt, d. h. daß die „effektive Kernladung" durch das ganze Gebiet hindurch, über das sich die Ladung des Elektrons verteilt, eine Konstante ist. In Wirklichkeit nimmt die „effektive Kernladung" aber vom Kern nach außen dauernd stark ab. Deshalb können wir hier auch nur

---

[1]) Es kommt darauf an, daß das *Feld*, dem die Elektronen unterliegen, ein *Zentralfeld* ist.

[2]) A. Unsöld, Ann. d. Phys. 82. S. 355. 1927.

[3]) L. Pauling, Proc. Roy. Soc. 114. S. 181. 1927.

eine ungefähre Abschätzung des mittleren Potentials V_0 erwarten.[1])

8. Mangels einer genaueren Kenntnis der Verteilung der nicht an die einzelnen Atome gebundenen *Leitungselektronen* nehmen wir diese als gleichmäßig über den ganzen Kristall verteilt an. Jedem Atom rechnen wir so viele Leitungselektronen zu, daß sie mit den gebundenen Elektronen zusammen die Kernladung neutralisieren. Dabei setzen wir noch statt des Parallelepipeds, das wir als „Gebiet eines einzelnen Atoms“ abgrenzen können, die volumgleiche Kugel, und behandeln die zu dem Atom zu zählenden Leitungselektronen als gleichmäßig über diese Kugel verteilt.

Wir benutzen zunächst die Annahme 1 (kugelsymmetrische Verteilung der Elektronen um den Kern) ohne vorerst auf die näheren Einzelheiten dieser Verteilung einzugehen. Ist $\varrho(r)\, r^2\, dr$ die in einer Kugelschale vom Radius r enthaltene Elektronenzahl, und Z die Kernladung, so gilt nach bekannten Formeln der Elektrostatik für das Potential im Abstand R vom Kern:

$$V(R) = \frac{Ze}{R} - \frac{e}{R}\int_0^R \varrho(r)\, r^2\, dr - e\int_R^\infty \frac{\varrho(r)\, r^2\, dr}{r}.$$

Nun soll das Atom als Ganzes neutral, d. h. die gesamte Elektronen- gleich der Kernladung sein:

$$\int_0^\infty \varrho(r)\, r^2\, dr = Z.$$

Damit wird

$$V(R) = e\int_R^\infty \varrho(r)\, r^2\, dr \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{r}\right). \tag{84}$$

Wenn nun der Kristall aus lauter gleichen Atomen besteht, von denen ν in der Elementarzelle enthalten sind, so wird aus der Formel (83a) für das mittlere Potential mit Rücksicht auf die kugelsymmetrische Potentialverteilung:

---

[1]) Ich hoffe, demnächst über genauere Berechnungen des mittleren Potentials nach einer von Hartree (Cambridge Phil. Soc. Proc. 24. S. 89) (111) entwickelten Methode berichten zu können, welche zur Berechnung der Elektronenverteilung das wirkliche, durch das Zusammenwirken von Kern- und Elektronenladung entstehende Feld berücksichtigt.

(83b) $$V_0 = \frac{\nu}{(\mathfrak{a}_1 [\mathfrak{a}_2 \mathfrak{a}_3])} \int_0^\infty 4\pi R^2 V(R)\, dR .$$

Dabei bedeutet $\frac{\nu}{(\mathfrak{a}_1 [\mathfrak{a}_2 \mathfrak{a}_3])}$ die Anzahl N der Atome pro Volumeinheit. Wenn wir nun mit dem Ausdruck (84) für das Potential in (83b) eingehen:

$$V_0 = 4\pi N \left[\int_0^\infty R\, dR \int_R^\infty \varrho(r) r^2 dr - \int_0^\infty R^2 dR \int_R^\infty \varrho(r)\, r\, dr \right],$$

so können wir die Integrationsvariablen vertauschen:

$$V_0 = 4\pi N \left[\int_0^\infty \varrho(r) r^2 dr \int_0^r R\, dR - \int_0^\infty \varrho(r)\, r\, dr \int_0^r R^2 dR \right]$$

und erhalten als Resultat:

(85) $$V_0 = \frac{2\pi}{3} N \int_0^\infty \varrho(r) r^4 dr .$$

Da $\varrho(r) r^2 dr$ die Zahl der Elektronen im Abstand r vom Kern ist, so stellt das mittlere Potential V_0 etwas Ähnliches wie das *Trägheitsmoment* der Elektronen des Atoms dar.

Nun setzen wir die tatsächliche Elektronendichte $\varrho(r)/4\pi$ im Atom ein. Sie ist gleich der Summe der Dichten, welche die einzelnen Elektronen im Abstand r vom Kern haben. Das Integral (85) läßt sich also als Summe gleichgebauter Integrale über die Dichten der einzelnen Elektronen berechnen. Für ein Elektron mit der Hauptquantenzahl n und der Azimutalquantenzahl l ist nun aber die 4π-fache Dichte einfach gegeben durch das Quadrat des von r abhängigen Teils der Schrödingerschen Wasserstoffeigenfunktion:

$$\varrho_{nl}(r) = X_{nl}{}^2 = C_{nl} e^{-\xi} \xi^{2l} [L_{n+l}^{2l+1}(\xi)]^2 .$$

Hier ist

$$\xi = \frac{2rz}{n a_0}$$

und

$$a_0 = \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2}$$

der Radius der „innersten Bahn" des Bohrschen Wasserstoffmodells. Um den Beitrag des n, l-Elektrons zum mittleren Potential V_0,

$$V_0^{nl} = \frac{2\pi}{3} N \int_0^\infty \varrho_{nl} r^4 dr$$

zu berechnen, bedienen wir uns der von Waller[1]) für die Auswertung derartiger Integrale gegebenen Methode, die auf der Darstellung der Laguerreschen Polynome $L_{n+l}^{2l+1}(\xi)$ durch eine *erzeugende Funktion* beruht:

$$\sum \frac{L_p{}^r(\xi)}{p!} t^p = (-1)^r \frac{t^r}{(1-t)^{r+1}} e^{-\frac{\xi t}{1-t}}. \tag{86}$$

Zwei derartige Darstellungen multipliziert und integriert ergeben mit $r = 2l + 1$

$$\left\{\begin{aligned} &\sum \frac{t^{p_1} u^{p_2}}{p_1!\, p_2!} \int_0^\infty \xi^{s+2l+2} e^{-\xi} L_{p_1}^{2l+1}(\xi) L_{p_2}^{2l+1}(\xi)\, d\xi \\ &= \frac{(u\,t)^{2l+1}}{[(1-u)(1-t)]^{2l+2}} \int_0^\infty \xi^{s+2l+2} e^{-\xi \frac{1-ut}{(1-u)(1-t)}}\, d\xi \\ &= (s+2l+2)! \frac{[(1-u)(1-t)]^{s+1}}{(1-ut)^{2l+s+3}} (u\,t)^{2l+1}. \end{aligned}\right. \tag{86a}$$

Das Integral

$$\int \xi^{s+2l+2} e^{-\xi} [L_{n+l}^{2l+1}(\xi)]^2\, d\xi$$

ist demnach gleich dem Faktor von $(ut)^{n-l-1}$ in der Entwicklung des Ausdrucks

$$(n+l)!^2 (s+2l+2)! \frac{[(1-u)(1-t)]^{s+1}}{(1-ut)^{s+2l+3}}.$$

Hieraus erhält Waller für $s = 0$ die *Normierungsfaktoren* für die Schrödingerschen Eigenfunktionen

$$C_{nl}{}^2 = \left(\frac{2z}{n\,a_0}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{(n+l)!^3 \cdot 2n}.$$

Für unseren Ausdruck (85a) bekommen wir mit $s = 2$:

$$\begin{aligned} \frac{2\pi}{3} N \int_0^\infty r^4 \varrho(r)\, dr &= \frac{2\pi}{3} N \left(\frac{n\,a_0}{2z}\right)^2 \frac{1}{2n} \\ &\quad \cdot \frac{(n-l-1)!}{(n+l)!^3} \int_0^\infty e^{-\xi} \xi^{2l+4} [L_{n+l}^{2l+1}(\xi)]^2\, d\xi \\ &= \frac{\pi N}{3n} \left(\frac{n\,a_0}{2z}\right)^2 \frac{(n-l-1)!\,(2l+4)!}{(n+l)!} P_{nl}, \end{aligned}$$

worin P_{nl} der Koeffizient von $(ut)^{n-l-1}$ in der Entwicklung

---

[1]) I. Waller, Ztschr. f. Phys. 38. S. 635 (besonders S. 644).

$$\frac{[(1-u)(1-t)]^3}{(1-u\,t)^{2l+5}} = (1+u\,t-(u+t))^3 \sum_k (u\,t)^k \binom{2l+4+k}{k}$$

ist. Da wir nur auf Glieder zu achten brauchen, die u und t in der gleichen Potenz enthalten, können wir ebensogut die Entwicklung

$$[(1+u\,t)^3 + 3(1+u\,t)\cdot 2u\,t] \sum_k (u\,t)^k \binom{2l+4+k}{k}$$
$$= (1+9\,u\,t+9\,u^2t^2+u^3t^3) \sum_k (u\,t)^k \binom{2l+4+k}{k}$$

betrachten, und erhalten dann für den gesuchten Koeffizienten:

$$P_{nl} = \binom{n+l+3}{n-l-1} + 9\binom{n+l+2}{n-l-2} + 9\binom{n+l+1}{n-l-3} + \binom{n+l}{n-l-4}.$$

Durch Auswertung der Binominalkoeffizienten wird schließlich der Beitrag eines n, l-Elektrons zum mittleren Potential:

$$V_{nl}^0 = \pi N e \left(\frac{n\,a_0}{z}\right)^2 \left(\frac{5n^2+1}{3} - l(l+1)\right). \tag{87}$$

Die *Leitungselektronen* sollen nach unserer Annahme *gleichmäßig* über eine Kugel verteilt sein, deren Volum gleich dem im Kristall auf jedes Atom entfallenden Volum ist:

$$\frac{4\pi}{3} R_0{}^3 = \frac{1}{N}.$$

Die Ladungsdichte des Leitungselektrons beträgt:

$$\frac{\varrho}{4\pi} = \frac{e}{\frac{4\pi}{3}R_0^3}.$$

Demnach wird der Beitrag jedes Leitungselektrons zum mittleren Potential

$$V_L^0 = \frac{\frac{2\pi}{3}N e}{{}^1\!/_3\, R_0^3} \int_0^{R_0} r^4\,d r = \frac{2\pi}{5} N e R_0^2 = \frac{3}{10}\frac{e}{R_0}. \tag{88}$$

Zur Berechnung von V_0 sind die Beiträge sämtlicher — gebundener und freier — Elektronen zu summieren.

Im Beispiel des von Davisson und Germer benutzten Nickel wollen wir die Berechnung durchführen. Freie Ni-Atome enthalten nach Aussage der optischen und Röntgenspektren außer den abgeschlossenen K-, L-, M I- und M II-Schalen noch 8 M III-Elektronen und zwei N I-Elektronen. Die Bahn der letzten ist jedoch so groß, daß sie in das Gitter nicht mehr hineinpassen würde. Wir nehmen deshalb an, daß diese beiden N-Elektronen aus dem Atomverband abgespalten werden und als Leitungselektronen im Kristall frei beweglich sind. Die Anzahl N der Atome pro Kubikzentimeter beträgt für Ni $0{,}92\cdot 10^{23}$, also ist

$$\pi N e a_0^2 = 3{,}14\cdot 0{,}92\cdot 10^{23}\cdot 4{,}77\cdot 10^{-10}\cdot (0{,}532)^2\cdot 10^{-16} = 0{,}00390\,.$$

Mit dieser Konstante würden wir V_0 in elektrostatischen Einheiten erhalten, durch Multiplikation mit 300 erhalten wir es in Volt:

$$V^0_{n\,l} = 1{,}17\cdot\frac{n^2}{z^2}\left(\frac{5n^2+1}{3} - l(l+1)\right).$$

Der für den Beitrag der Leitungselektronen maßgebende Radius R_0 bestimmt sich aus

$$\frac{4\pi}{3}R_0^3 = 1{,}09\cdot 10^{-23}$$

zu $R_0 = 1{,}38\cdot 10^{-8}$ cm.

Mit diesen Werten und den Abschirmungszahlen von L. Pauling[1]) berechnet sich das mittlere Potential V_0 nach folgendem Schema:

Quantenzahl		Zahl der Elektronen	Effektive Kernladung	Beitrag zu V_0
n	l			
1	0	2	28	$2\cdot 1{,}17\cdot\frac{1}{28^2}\cdot 2 = 0{,}006$
2	0	2	23,5	$2\cdot 1{,}17\cdot\frac{4}{23{,}5^2}\cdot 7 = 0{,}12$
2	1	6	23,5	$6\cdot 1{,}17\cdot\frac{4}{23{,}5^2}\cdot 5 = 0{,}25$
3	0	2	17,1	$2\cdot 1{,}17\cdot\frac{9}{17{,}1^2}\cdot 15^1/_3 = 1{,}10$
3	1	6	14,85	$6\cdot 1{,}17\cdot\frac{9}{14{,}85^2}\cdot 13^1/_3 = 3{,}83$
3	2	8	10,3	$8\cdot 1{,}17\cdot\frac{9}{10{,}3^2}\cdot 2\cdot 9^1/_3 = 7{,}40$
Leitung		2		$2\cdot 0{,}3\cdot\frac{300\cdot 4{,}77\cdot 10^{-10}}{1{,}38\cdot 10^{-8}} = 6{,}22$
				$V_0 = 18{,}93$ Volt

Zu diesem Wert von V_0 ist zunächst zu bemerken, daß nach den Untersuchungen von Hartree[2]) die von L. Pauling gegebenen Abschirmungszahlen zu *große* Ausdehnungen der Elektronenschalen ergeben. Auch die *Leitungselektronen* werden vermutlich nicht, wie wir annahmen, gleichmäßig über den ganzen Kristall verteilt, sondern in der Umgebung der Kristallatome stärker konzentriert sein. Da aber unser mittleres Potential V_0 dem Mittelwert des *Abstandsquadrats* r^2, gemittelt über die ganze Elektronenwolke des Atoms, proportional ist, so haben wir sicher einen zu *großen Wert für* V_0 erhalten. Andererseits haben wir allerdings die Tatsache vernachlässigt, daß das von außen in den Kristall eindringende Davisson-Germer-Elektron die Kristallatome *polarisiert* und dadurch das Potential $V(\mathfrak{r})$ an jedem Punkt des Kristalls etwas vergrößert. Doch dürfte dies gegenüber der erstgenannten Tatsache nicht ins Gewicht fallen. Es ist darum *wahrscheinlich, daß der exakt berechnete theoretische Wert des mittleren Potentials in der Nähe des experimentellen Mittelwertes 14,8 Volt liegt.*[1])

---

[1] L. Pauling, a. a. O.

[2] Hartree, a. a. O.

Es ist schon früher von Rosenfeld und Witmer[2]) und unabhängig davon von mir[3]) darauf hingewiesen worden, daß das mittlere elektrostatische Potential V_0 im Kristall *übereinstimmen* muß mit der *Austrittsarbeit* W_a des Richardsoneffekts in der Sommerfeldschen Bezeichnung.[4]) Es bedarf vielleicht nur noch einer Erläuterung, wieso bei den Elektronenbeugungsversuchen W_a selbst eingeht und nicht, wie beim *Richardsoneffekt* die Differenz zwischen W_a und der Energie W_i der Leitungselektronen, die sich mit der Grenzgeschwindigkeit der Fermischen Statistik bewegen: Bei den Versuchen von Davisson und Germer, Thomson, Rupp hat die Energie E der einfallenden Elektronen gar nichts zu tun mit der Energie der Leitungselektronen. E wird einfach beim Übertritt in den Kristall um die Potentialdifferenz $V_0 = W_a$ vermehrt. Beim Richardsoneffekt hingegen vertritt W_i sozusagen die kinetische Energie der Leitungselektronen im Kristall, und es kommt auf die *Differenz* dieser Energie zu der beim Austritt zu überwindenden Potentialschwelle an, also auf $W_a - W_i$.

---

[1]) L. Rosenfeld und E. Witmer (Ztschr. f. Phys. **49**. S. 736. 1928) benutzten auch noch neuere Versuche von Davisson und Germer, sowie die Versuche von Rupp und finden den Wert 18 Volt für V_0.

[2]) L. Rosenfeld und E. Witmer, a. a. O.

[3]) H. Bethe II, a. a. O.

[4]) A. Sommerfeld, Ztschr. f. Phys. **47**. S. 1 (besonders S. 27ff.).

Vermittels der aus Elektronenbeugungsversuchen zu entnehmenden *Austrittsarbeit* W_a und der Konstante des *Richardsoneffekts* $W_a - W_i$, die sich stets um 4 Volt herum bewegt, läßt sich die Energie der Leitungselektronen W_i berechnen, die in enger Beziehung zur Zahl z der pro Atom abgespaltenen Leitungselektronen steht:

$$W_i = \frac{h^2}{2m}\left(\frac{8Nz}{8\pi}\right)^{2/3} = 7{,}4 \cdot Z^{2/3} \text{ Volt (für Ni).}$$

Auf Grund dieser Beziehung haben Rosenfeld und Witmer die Zahl der Leitungselektronen pro Atom für die von Davisson und Germer sowie von Rupp untersuchten Metalle ausgerechnet.[1]) Aus unserem Wert $W_a = 14{,}8$ Volt und der *Richardsonkonstante* $W_a - W_i = 4$ Volt folgt $W_i = 10{,}8$ Volt und damit etwa $z = 2$ Leitungselektronen pro Atom[2]) in Übereinstimmung mit unserer Überlegung, daß wahrscheinlich die beiden N-Elektronen des freien Ni-Atoms im Kristall abgespalten werden. Der von Houston[3]) zur Erklärung der Leitfähigkeit der Metalle als möglich hingestellte vollständige Abbau aller nicht abgeschlossenen Schalen im Kristallverband würde für Ni die Abspaltung von *zehn* (8 M III und 2 N I) Elektronen bedeuten. Daraus würde sich aber für W_i der außerordentlich hohe Betrag von 34 Volt ergeben, der sich mit den experimentellen Resultaten von Davisson und Germer *nicht vereinbaren* läßt.

Der in diesem Paragraphen aus den *Atomfeldern berechnete* Wert von W_a hängt natürlich ebenfalls von der angenommenen Zahl der Leitungselektronen pro Atom ab. Er würde beispielsweise bei Nickel für jedes weitere abgespaltene Elektron um die *Differenz* der Beiträge eines Leitungselektrons (3,11 Volt) und eines der am schwächsten gebundenen (M III)-Elektronen (0,83 Volt) zu V_0 anwachsen, also jedesmal um 2,28 Volt. Die kinetische Energie der mit der „Grenzgeschwindigkeit" bewegten Leitungselektronen W_i steigt erheblich *rascher* mit der Zahl der Leitungselektronen an, wenigstens solange diese nicht allzu groß ist. Es wäre also an sich *denkbar*, durch eine entsprechend *verbesserte Berechnung* der Austrittsarbeit W_a auch auf *rein theoretischem* Wege diejenige Zahl der Leitungselektronen pro Atom zu bestimmen, für die gerade die Differenz $W_a - W_i$ in die Größenordnung der Richardsonschen Konstanten fällt. Vorläufig reicht jedoch die Genauigkeit unserer Berechnung von W_a hierzu nicht aus. Doch ist es schon ein schönes Ergebnis, daß durch eine *Kombination von Elektronenbeugungs-* und Richardson-Versuch sich die Zahl der Leitungselektronen pro Atom bestimmen läßt. Soweit sich nach dem von Rupp1) gelieferten und von Rosenfeld und Witmer2) ausgewerteten Material übersehen läßt, ist diese Zahl, wie auch die Austrittsarbeit W_a selbst, für verschiedene Metalle nahezu konstant (gleich 2—3). Man sollte eigentlich die Abspaltung der Elektronen außerhalb der abgeschlossenen Schalen und Beziehung zur chemischen Valenz erwarten. Doch erscheint das Material noch zu klein, um bindende Schlüsse daraus zu ziehen.

---

[1]) Vgl. die in der Arbeit von Rosenfeld und Witmer, a. a. O. angegebene Tabelle IV. Auffällig ist die große Zahl der Leitungselektronen für Ag (3), aber auch, daß Cu und Au nicht bloß *ein* Leitungselektron pro Atom abspalten.

[2]) Rosenfeld und Witmer erhalten mit $W_a = 18$ Volt zwei *oder* drei Leitungselektronen pro Ni-Atom (vgl. Fußnote 1 der vorigen Seite).

[3]) W. Houston, Ztschr. f. Phys. 48. S. 449. 1928.

§ 11. **Berechnung der Fourierkoeffizienten des Potentials**

Wir gehen nunmehr dazu über, die den Potential*verlauf* bestimmenden Fourierkoeffizienten auf Grund derselben Annahmen über die Struktur der Atome zu berechnen, die wir im vorigen Paragraphen zur Berechnung des mittleren Potentials benutzt haben. Die Koeffizienten der Entwicklung3)

$$V = \sum V_g e^{2\pi i (\mathfrak{g}\mathfrak{r})}$$

führen wir vermittels der in § 8 aus der elektrostatischen Gleichung

$$\Delta V = 4\pi e(\varrho_{\mathrm{El}} - \varrho_{\mathrm{Kern}})$$

abgeleiteten Beziehung

$$V_g = \frac{e}{\pi g^2}(\varrho_g^{K} - \varrho_g^{\mathrm{El}}) \tag{77a}$$

auf die Fourierkoeffizienten ϱ_g^{K} der Kern- und ϱ_g^{El} der Elektronendichte zurück. Hier bedeutet g den Absolutbetrag des

---

1) E. Rupp, a. a. O.

2) Rosenfeld und Witmer, a. a. O.

3) Diese Entwicklung unterscheidet sich von der im allgemeinen in dieser Arbeit benutzten Entwicklung (7) durch den Faktor $\frac{h^2}{8\pi^2 m e}$.

Vektors $\mathfrak{g}$, der als Index bei den Fourierkoeffizienten steht, d. h. es ist in orthogonalen Koordinaten

$$g^2 = |\mathfrak{g}|^2 = \frac{g_1^2}{a_1^2} + \frac{g_2^2}{a_2^2} + \frac{g_3^2}{a_3^2}.$$

Die Fourierkoeffizienten der Elektronendichte berechnen sich nun bekanntlich aus

$$\varrho_g^{El} = \frac{1}{(\mathfrak{a}_1[\mathfrak{a}_2\mathfrak{a}_3])}\int \frac{\varrho(\mathfrak{r})}{4\pi} e^{-2\pi i(\mathfrak{g}\mathfrak{r})}\, d\tau \tag{89}$$

worin $\varrho(\mathfrak{r})$ die 4π-fache Elektronendichte im Aufpunkt $\mathfrak{r}$ bedeutet[1]) und die Integration über eine Elementarzelle des Kristalls zu erstrecken ist. Um der Tatsache Rechnung zu tragen, daß die Ladungswolken der Atome sich — allerdings mit ganz kleinen Beträgen — in fremde Elementarzellen hinein erstrecken, dehnen wir wieder das Integrationsgebiet bis unendlich aus[2]) und berücksichtigen dafür nur die von den Atomen einer Elementarzelle herrührende Elektronendichte. Das Integral zerlegen wir in eine Summe gleichgebauter Integrale über die Elektronendichten der einzelnen Atome der Elementarzelle, welche sich im Aufpunkt $\mathfrak{r}$ befinden, $\varrho_i(\mathfrak{r})$, und bezeichnen die Lage des $i$ten Basisatoms mit $\mathfrak{R}_i$, den Ortsvektor des Aufpunktes, bezogen auf den Kern dieses Atoms, einfach mit $\mathfrak{r}$. Dann wird:

$$\varrho_g^{El} = \frac{1}{(\mathfrak{a}_1[\mathfrak{a}_2\mathfrak{a}_3])}\sum_i e^{-2\pi i(\mathfrak{g}\mathfrak{R}_i)}\int_0^\infty \frac{\varrho_i(\mathfrak{r})}{4\pi} e^{-2\pi i(\mathfrak{g}\mathfrak{r})}\, d\tau. \tag{90}$$

Der entsprechende Koeffizient der Kerndichte ist, da die Kerne keine Ausdehnung haben, mit der Bezeichnung Z_i für die Kernladung des $i$ten Atoms, einfach:

$$\varrho_g^{K} = \frac{1}{(\mathfrak{a}_1[\mathfrak{a}_2\mathfrak{a}_3])}\sum_i e^{-2\pi i(\mathfrak{g}\mathfrak{R}_i)} Z_i. \tag{90a}$$

In einem Kristall aus lauter gleichen Atomen werden die Integrale in (90) alle gleich. Die Summen in (90) und (90a) stimmen dann einfach mit dem *Strukturfaktor* der Röntgeninterferenztheorie überein.[1]) Für ein flächenzentriertes Gitter verschwinden so alle Fourierkoeffizienten ϱ_g mit „gemischten Indizes“, während für ungemischte Indizes

---

[1]) Wir nehmen den Faktor 4π in die Elektronendichte mit hinein, um in Übereinstimmung mit dem vorigen Paragraphen zu bleiben, und um nachher ϱ einfach dem Quadrat der Eigenfunktion gleichsetzen zu können.

[2]) Vgl. die Berücksichtigung des von fremden Elementarzellen auf die betrachteten ausgeübten *Potentials* im vorigen Paragraphen.

$$\varrho_g{}^K = N Z$$

wird. N ist wieder die Zahl der Atome pro Volumeinheit.

Nehmen wir nun wieder die Elektronen als kugelsymmetrisch verteilt an, so wird

$$\varrho_g{}^{\mathrm{El}} = N \int\limits_0^\infty \int\limits_0^\pi \int\limits_0^{2\pi} \frac{\varrho_{\mathrm{El}}(r)}{4\pi} e^{-2\pi i g r \cos\vartheta} r^2 dr \sin\vartheta \, d\vartheta \, d\varphi$$

wo ϑ den Winkel zwischen der festen Richtung des Vektors $\mathfrak{g}$ und dem Ortsvektor $\mathfrak{r}$ bedeutet, der in (90) die Integrationsvariable bildete. Die Integrationen über φ und ϑ lassen sich ausführen:

$$(91) \quad \begin{cases} \varrho_g{}^{\mathrm{El}} = \dfrac{N}{2\pi i g} \displaystyle\int\limits_0^\infty \varrho(r)\, r\, dr \cdot \frac{1}{2}\left(e^{2\pi i g r} - e^{-2\pi i g r}\right) \\ \qquad = \dfrac{N}{2\pi g} \displaystyle\int\limits_0^\infty \varrho(r)\, r \, dr \sin 2\pi g r . \end{cases}$$

$\varrho(r)$ ist hier wieder die Summe der 4π-fachen Dichten der *einzelnen* Elektronen im Abstand r vom Kern; und diese wiederum sind gegeben durch das Quadrat des von r abhängigen Teils der Schrödingerschen Eigenfunktion:

$$(91\mathrm{a}) \quad \begin{cases} \varrho_g{}^{nl} = \dfrac{N}{4\pi i g} \dfrac{2z}{n a_0} \dfrac{(n-l-1)!}{(n+l)!^3 \, 2n} \displaystyle\int\limits_0^\infty e^{-\xi} \xi^{2l+1} \left[L_{n+l}^{2l+1}(\xi)\right]^2 d\xi \\ \qquad \cdot \left(e^{2\pi i \frac{n a_0 g}{2z} \xi} - e^{-2\pi i \frac{n a_0 g}{2z} \xi}\right). \end{cases}$$

Zur Auswertung des Integrals in (91a) benutzen wir eine Modifikation der im vorigen Paragraphen skizzierten Wallerschen Methode.[2]) Das eine der zu berechnenden Integrale[3])

$$(92) \qquad J_{nl} = \int\limits_0^\infty e^{-(1+i\alpha)\xi} \xi^{2l+1} \left[L_{n-l}^{2l+1}(\xi)\right]^2 d\xi$$

---

[1]) Wir haben bereits in § 8 die Tatsache benutzt, daß v_h gleichzeitig mit dem Strukturfaktor für die Reflexion (h_1, h_2, h_3) verschwindet.

[2]) I. Waller, Ztschr. f. Phys. 38. S. 644. 1926.

[3]) Das andere unterscheidet sich hiervon nur durch das Vorzeichen von i.

worin

$$\alpha = \frac{2\pi a_0 n}{2z} g \tag{92a}$$

unterscheidet sich nämlich von dem von **Waller** ausgewerteten Integral

$$\int_0^\infty e^{-\xi} \xi^{2l+s+2} [L_{n+l}^{2l+1}(\xi)]^2 \, d\xi$$

mit $s = -1$ nur durch den Faktor im Exponenten von e. Dementsprechend läßt sich die Ableitung des vorigen Paragraphen auf unseren Fall übertragen, und man erhält, analog zu (86a):

$$\sum_{p_1} \sum_{p_2} \frac{t^{p_1} u^{p_2}}{p_1!\, p_2!} \int_0^\infty \xi^{2l+1} e^{-(1+i\alpha)\xi} L_{p_1}^{2l+1} L_{p_2}^{2l+1} \, d\xi$$

$$= \frac{(ut)^{2l+1}}{[(1-u)(1-t)]^{l+2}} \int^\infty \xi^{2l+1} e^{-\xi\left(\frac{1-ut}{(1-u)(1-t)} + i\alpha\right)} d\xi$$

$$= (2l+1)!\,(ut)^{2l+1} [1 - ut + i\alpha(1-u)(1-t)]^{-(2l+2)}.$$

Der Wert des Integrals (92) ist also gleich dem Faktor von $(ut)^{n-l-1}$ in der Entwicklung von

$$(n+l)!^2 (2l+1)!\,(1 + i\alpha - i\alpha(u+t) - (1-i\alpha)ut)^{-(2l+2)}$$

$$= (n+l)!^2 (2l+1)!\,(1+i\alpha)^{-(2l+2)} \sum \binom{2l+1+\tau}{\tau} \left(\frac{1-i\alpha}{1+i\alpha} ut + \frac{i\alpha}{1+i\alpha}(u+t)\right)^\tau.$$

Nun kommen nur solche Glieder in Betracht, die u und t in der gleichen Potenz enthalten, d. h. von der ganzen Entwicklung nur der Teil:

$$(n+l)!^2 (2l+1)!\,(1+i\alpha)^{-(2l+2)} \sum_\tau \binom{2l+1+\tau}{\tau}$$

$$\sum_{\sigma=0}^{\tau/2} \binom{\tau}{2\sigma} \left(\frac{i\alpha}{1+i\alpha}\right)^{2\sigma} \left(\frac{1-i\alpha}{1+i\alpha}\right)^{\tau-2\sigma} \binom{2\sigma}{\sigma} (ut)^{\tau-\sigma}.$$

Hier haben wir die Glieder herauszugreifen, für die der Exponent von ut

$$\tau - \sigma = n - l - 1$$

wird. Da ferner $\tau - 2\sigma \geq 0$ sein muß, brauchen wir bloß Glieder mit

$$\sigma \leq \frac{\tau}{2} \leq n - l - 1$$

zu berücksichtigen, und bekommen

$$J_{nl} = (n+l)!^3 (2l+1)! (1+i\alpha)^{-(2l+2)} \sum_{0}^{n-l-1}{}_{\sigma} (1+i\alpha)^{-(n-l-1+\sigma)} (i\alpha)^{2\sigma} (1-i\alpha)^{n-l-1-\sigma} \binom{n-l-1+\sigma}{2\sigma} \cdot \binom{2\sigma}{\sigma} \binom{n+l+\sigma}{n-l-1+\sigma}$$

$$= (n+l)!^3 (2l+1)! (1+i\alpha)^{-2n} \sum_{0}^{n-l-1}{}_{\sigma} (1+\alpha^2)^{n-l-1-\sigma} (-\alpha^2)^{\sigma} \cdot \frac{(n+l+\sigma)!}{(n-l-1-\sigma)!\,(2l+1)!\,\sigma!^2}$$

$$= (n+l)!^3 (1+i\alpha)^{-2n} \sum_{0}^{n-l-1}{}_{\varrho} \alpha^{2\varrho} \sum_{0}^{\varrho}{}_{\sigma} (-1)^{\sigma} \binom{n+l+\sigma}{\sigma} \binom{n-l-1-\sigma}{\varrho-\sigma} \cdot \frac{1}{(n-l-1-\sigma)!}$$

$$= \frac{(n+l)!^3}{(n-l-1)!} (1+i\alpha)^{-2n} \sum_{0}^{n-l-1}{}_{\varrho} \alpha^{2\varrho} \binom{n-l-1}{\varrho} \sum_{0}^{\varrho}{}_{\sigma} (-1)^{\sigma} \binom{n+l+\sigma}{\sigma} \binom{\varrho}{\sigma}.$$

Dies geht nach einer uninteressanten Umformung der Summe über σ[1]) über in:

$$\text{(92b)}\quad J_{nl} = \frac{(n+l)!^3}{(n-l-1)!} (1+i\alpha)^{-2n} \sum_{0}^{n-l-1}{}_{\varrho} (-1)^{\varrho} \alpha^{2\varrho} \binom{n-l-1}{\varrho} \binom{n+l}{\varrho}.$$

---

[1]) Es ist

$$(1+x)^{-(n+l+1)} = \sum_{\sigma} (-1)^{\sigma} \binom{n+l+\sigma}{\sigma} x^{\sigma}$$

$$(1+x)^{\varrho} = \sum_{\tau} \binom{\varrho}{\tau} x^{\tau}$$

Durch Multiplikation:

$$(1+x)^{-(n+l-\varrho+1)} = \sum_{s} (-1)^{s} \binom{n+l-\varrho+s}{s} x^{s} = \sum_{s} x^{s} \sum_{\sigma} (-1)^{\sigma} \binom{n+l+\sigma}{\sigma} \binom{\varrho}{s-\sigma}$$

Folglich durch Koeffizientenvergleich für $s = \varrho$:

$$\sum_{\sigma} (-1)^{\sigma} \binom{n+l+\sigma}{\sigma} \binom{\varrho}{\sigma} = (-1)^{\varrho} \binom{n+l}{\varrho}.$$

Setzen wir diesen Wert für das Integral (92) in (91a) ein, so bekommen wir für den gesuchten Fourierkoeffizienten der Elektronendichte:

$$\varrho_g^{n\,l} = \frac{N}{2\,i\,\alpha}\,\frac{1}{2\,n}\sum_{0}^{n-l-1}{}_{\varrho}\,(-1)^{\varrho}\,\alpha^{2\,\varrho}\binom{n-l-1}{\varrho}\binom{n+l}{\varrho}\left[(1-i\,\alpha)^{-2\,n}\right.$$
$$\left.-(1+i\,\alpha)^{-2\,n}\right]$$

oder

$$(93)\quad\left\{\begin{aligned}&\varrho_g^{n\,l} = \frac{N}{2\,n}\sum_{0}^{n-1}{}_{\sigma}\binom{2\,n}{2\,\sigma+1}(-1)^{\sigma}\,\alpha^{2\,\sigma}\\&\cdot\sum_{0}^{n-l-1}{}_{\varrho}\,(-1)^{\varrho}\,\alpha^{2\varrho}\binom{n-l-1}{\varrho}\binom{n+l}{\varrho}\cdot\frac{1}{(1+\alpha^2)^{2\,n}}.\end{aligned}\right.$$

Die Ausdrücke (92) lauten für die ersten drei Hauptquantenzahlen:

$$\varrho_g^{10} = N\cdot\frac{1}{(1+\alpha^2)^2}$$

$$\varrho_g^{20} = N\cdot\frac{1-\alpha^2}{(1+\alpha^2)^4}(1-2\,\alpha^2)$$

$$\varrho_g^{21} = N\cdot\frac{1-\alpha^2}{(1+\alpha^2)^4}$$

$$\varrho_g^{30} = N\cdot\frac{1-\frac{10}{3}\alpha^2+\alpha^4}{(1+\alpha^2)^6}(1-6\,\alpha^2+3\,\alpha^4)$$

$$\varrho_g^{31} = N\cdot\frac{1-\frac{10}{8}\alpha^2+\alpha^4}{(1+\alpha^2)^6}(1-4\,\alpha^2)$$

$$\varrho_g^{32} = N\cdot\frac{1-\frac{10}{8}\alpha^2+\alpha^4}{(1+\alpha^2)^6}$$

Die Hilfsvariable α hängt dabei von den Indizes der gesuchten Fourierkoeffizienten nach (92a) ab. In den einzelnen Indizes ausgeschrieben lautet die Beziehung (92a):

$$(92\text{c})\qquad \alpha^2 = \left(\frac{\pi\,n\,a_0}{z}\right)^2\left(\frac{g_1^{\,2}}{a_1^{\,2}}+\frac{g_2^{\,2}}{a_2^{\,2}}+\frac{g_3^{\,2}}{a_3^{\,2}}\right)$$

und geht für kubische Achsen in den besonders einfachen Ausdruck

$$(92\text{d})\qquad \alpha^2 = \left(\frac{\pi\,n\,a_0}{z\,a}\right)^2(g_1^{\,2}+g_2^{\,2}+g_3^{\,2})$$

über, welcher für die Gitterkonstante $a = 3{,}52$ ÅE. des Nickels den Wert

$$\alpha^2 = 0{,}227 \left(\frac{n}{z}\right)^2 (g_1^2 + g_2^2 + g_3^2) \tag{92e}$$

annimmt.

Aus der Formel (93) lassen sich die Grundeigenschaften der Fourierentwicklung der Dichte eines (n, l)-Elektrons ablesen.[1] Die Fourierkoeffizienten hängen zunächst einmal, infolge der angenommenen kugelsymmetrischen Verteilung der Elektronen, *nur* ab von dem Absolutbetrag des Vektors $\mathfrak{g}$ im reziproken Gitter, aber nicht von den einzelnen Indizes g_1, g_2, g_3. Weiterhin nähert sich für *kleine* Indizes g (kleine α) die erste Summe in (93) dem Wert $2n$, die zweite der Eins, und damit der Fourierkoeffizient der Anzahl N der Atome pro Volumeinheit. Das ist ganz natürlich: Es wird nämlich die Exponentialfunktion $e^{2\pi i(\mathfrak{g}\mathfrak{r})}$ im ganzen Gebiet des Atoms nahezu Eins, und das Integral

$$\int\limits_0^\infty\int\limits_0^\pi\int\limits_0^{2\pi} \varrho_{nl}(r)\, r^2\, dr\, e^{-2\pi i(\mathfrak{g}\mathfrak{r})} \cdot \frac{1}{4\pi} \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi,$$

das ja — bis auf den Faktor N — den Fourierkoeffizienten bestimmt, geht einfach über in das Raumintegral über die Dichte des $(n\ l)$-Elektrons,

$$\int \varrho(r)\, r^2\, dr,$$

welches zu Eins normiert ist. Also muß der Fourierkoeffizient für kleine Indizes gleich der Zahl N der Atome pro Volumeinheit werden. Für *große* Indizes g dagegen wird die erste Summe zu $2n\,\alpha^{2(n-1)}$, die zweite erhält den Wert $(-\alpha^2)^{n-l-1}\binom{n+l}{n-l-1}$ (da die Glieder mit kleineren Potenzen von α^2 vernachlässigt werden können), und der ganze Fourierkoeffizient wird näherungsweise:

$$\varrho_g^{2l} = (-1)^{n-l-1}\binom{n+l}{n-l-1}\frac{\alpha^{2(2n-l-2)}}{(1+\alpha)^{2n}}$$

---

[1] Die folgenden Überlegungen, ebenso wie die Formel (93), würden auch — und zwar exakt — für die Koeffizienten des Fourier*integrals* gelten, durch welches man die Ladungsverteilung freier wasserstoffähnlicher Atome darstellen kann. Sie bleiben qualitativ sicher auch für Atome bestehen, für die man keine Wasserstoffeigenfunktionen mehr benutzen darf.

und geht mit $\alpha^{-2(l+2)}$ gegen Null. Auch dies ist leicht verständlich: Die Oszillationen der Exponentialfunktion $e^{2\pi i(\mathfrak{g}\mathfrak{r})}$ werden so rasch, daß die Beiträge der einzelnen Gebiete des Raumes zum Integral (90c) sich gegenseitig zerstören. Es ist zu erwarten, daß diese Zerstörung bei den sehr glatten Kurven der Dichte der Elektronen mit großem Azimutalquant l *vollständiger* ist als bei den Elektronen mit kleinem l, deren Dichte viele Maxima und Minima in radialer Richtung aufweist, und daß infolgedessen die Fourierkoeffizienten für die ersteren rascher mit wachsendem Index abfallen ($\alpha^{-2(l+2)}$).

Die Leitungselektronen tragen infolge ihrer angenommenen gleichmäßigen Verteilung über den ganzen Kristall natürlich nichts zu den Fourierkoeffizienten der Elektronendichte bei (außer zu ϱ_{000}).

Der Fourierkoeffizient der Kerndichte, den wir für Kristalle aus gleichen Atomen zu NZ fanden, bleibt für alle Indizes g, für die er überhaupt von Null verschieden ist[1]), konstant. Er wird, wenn der Index g klein ist, durch den Fourierkoeffizienten der Elektronendichte $\varrho_g^{\mathrm{El.}}$ zu einem großen Teil *aufgehoben*[2]), für große Indizes g andererseits spielt der Fourierkoeffizient der Elektronendichte nach dem eben Gesagten ihm gegenüber keine Rolle mehr. Demgemäß verhält sich nach (77a) der Fourierkoeffizient des Potentials V_g für große Indizes g wie $1/g^2$.

Die Tab. 8 enthält für Nickel die Beiträge der einzelnen Elektronenschalen zu den Fourierkoeffizienten der Elektronendichte, solange $G^2 = g_1^2 + g_2^2 + g_3^2 < 30$, ferner den Koeffizienten $\varrho_g = \varrho_g^{\mathrm{K}} - \varrho^{\mathrm{El}}$ selbst bis $G^2 = 120$, beides unter Weglassung des Faktors N. Die vorletzte Spalte gibt den Fourierkoeffizienten V_g des Potentials in Volt, die letzte den im allgemeinen in dieser Arbeit benutzten Koeffizienten

$$v_g = \frac{8\pi^2 m e}{h^2} V_g = \frac{8\pi^2 m e^2}{\pi h^2 g^2} \varrho_g = \frac{2\varrho g}{\pi a_0 g^2}$$

ausgedrückt in der Einheit Ångström^{-2}.

---

[1]) D. h. für die der Strukturfaktor nicht verschwindet.

[2]) Für das Indextripel 0, 0, 0 wird $\overset{\mathrm{K}}{\varrho}_{000} - \overset{\mathrm{El}}{\varrho}_{000} = 0$, was einfach bedeutet, daß der Kristall als Ganzes neutral ist.

Tabelle 3

Fourierkoeffizienten des Potentials und der Ladungsdichte für Nickel

G^2	$g_1\,g_2\,g_3$	Kern	Beiträge zu ϱ_g					ϱ_g in Elementarladung, pro Atomvolum	V_g in Volt	v_g in Ångström^{-2}
			K	L	M^{I}	M^{II}	M^{III}			
			Schale							
3	111	28	−2	−7,8	−1,45	−4,15	−4,85	7,75	13,4	3,57
4	200	28	−2	−7,7	−1,3	−3,45	−3,85	9,7	12,6	3,31
8	220	28	−2	−7,4	−0,8	−2,15	−1,75	13,9	9,05	2,38
11	311	28	−2	−7,3	−0,55	−1,35	−0,9	15,9	7,5	1,98
12	222	28	−2	−7,2	−0,45	−1,15	−0,7	16,5	7,15	1,88
16	400	28	−2	−7,0	−0,25	−0,6	−0,15	18,0	5,85	1,54
19	331	28	−2	−6,9	−0,15	−0,3	+0,1	18,75	5,15	1,35
20	420	28	−2	−6,8	−0,1	−0,25	+0,15	19,0	4,95	1,30
24	422	28	−1,95	−6,5	−0,05	−0,1	+0,25	19,65	4,25	1,12
27	511 333	28	−1,95	−6,4	0,0	0,0	+0,3	19,95	3,85	1,02

G^2	$g_1\,g_2\,g_3$	ϱ_g in Elementarladung, pro Atomvolum	V_g in Volt	v_g in Ångström	G^2	$g_1\,g_2\,g_3$	ϱ_g in Elementarladung, pro Atomvolum	V_g in Volt	v_g in Ångström
					80	840	21,55	1,40	0,37
32	440	20,2	3,29	0,87	83	753 911	21,65	1,36	0,36
35	531	20,4	3,04	0,80	84	842	21,65	1,34	0,35
36	600 442	20,4	2,96	0,78	88	664	21,75	1,29	0,34
40	620	20,6	2,68	0,71	91	931	21,95	1,26	0,33
43	533	20,65	2,50	0,66	96	844	22,05	1,19	0,31
44	622	20,65	2,45	0,64	99	933 771 755	22,10	1,16	0,30
48	444	20,8	2,26	0,59	100	10, 0, 0 860	22,20	1,16	0,30
51	551 711	20,9	2,14	0,56	120	10, 4, 2	22,8	0,99	0,26
52	640	20,9	2,09	0,55	150	—	23,5	0,82	0,21
56	642	21,0	1,95	0,51	200	10,10,0 14,2,0 10, 8, 6	24,45	0,76	0,17
59	553 731	21,1	1,86	0,49	300	—	25,55	0,44	0,12
64	800	21,1	1,72	0,45	500	—	26,45	0,27	0,072
67	733	21,25	1,65	0,43	1000	—	26,85	0,14	0,037
68	820 644	21,35	1,63	0,43	5000	—	27,6	0,03	0,007
72	822 660	21,4	1,55	0,41	30000	—	28,0	0,005	0,001
75	751 555	21,4	1,49	0,39					
76	662	21,4	1,47	0,39					

§ 12. Numerische Berechnungen der Größen der Elektronenbeugungstheorie

Wir wollen die im vorigen Paragraphen gewonnenen Fourierkoeffizienten jetzt dazu benutzen, um für einen der von **Davisson** und **Germer** beobachteten „Lauepunkte“ die Berechnungen der §§ 4—7 und 9 wirklich numerisch auszuführen. Wir wählen dazu den Reflexionspunkt (622), der im (111)-Azimut bei 160 Volt Elektronenenergie (im Vakuum) beobachtet ist.[1]) Für diesen Reflexionspunkt gibt die exakte Lauesche Gleichung als Wellenzahl im Kristall

$$\varkappa_0 = \frac{\pi\sqrt{3}}{a}\,\frac{h_1^2 + h_2^2 + h_3^2}{h_1 + h_2 + h_3} = \frac{3{,}14 \cdot 1{,}73 \cdot 44}{3{,}52 \cdot 10} = 6{,}80\ \text{Å}^{-1}.$$

Zur Berechnung der dynamischen Potentialgrößen σ_{11}, σ_{12}, σ_{22}, τ_{11}, τ_{12}, τ_{22} des § 7 ordnen wir die Summen in (82) nach der Größe $G^2 = g_1^2 + g_2^2 + g_3^2$, die nach den Ausführungen des vorigen Paragraphen den Potentialkoeffizienten v_g bestimmt, und die zum gleichen G gehörigen Summenglieder wieder nach dem Vorzeichen der Indizes g_1, g_2, g_3. Permutationen der Indizes untereinander sind bereits in den Formeln (82) berücksichtigt.

Die Ausrechnung muß für jedes Summenglied einzeln durchgeführt werden, bis G so groß wird, daß keine kleinen Resonanznenner mehr auftreten. Für größere G kann man die Summation ersetzen durch eine Integration, wobei man für v_g näherungsweise F/G^2 mit einer passend zu wählenden Konstante F schreiben darf.

Man erhält bei der (622)-Reflexion an Nickel für die dynamischen Potentialgrößen (82) die Werte:

$$\begin{aligned}
\sigma_{11} &= 22{,}56\ \text{Å}^{-1}\\
\sigma_{12} &= 4{,}92\ \text{Å}^{-1}\\
\sigma_{22} &= -\,15{,}50\ \text{Å}^{-1}\\
\tau_{11} &= 3{,}84 - 7{,}57\,(\varkappa - \varkappa_0)\ \text{Å}^{-2}\\
\tau_{12} &= 1{,}04 - 11{,}92\,(\varkappa - \varkappa_0)\ \text{Å}^{-2}\\
\tau_{22} &= -\,5{,}52 - 49{,}25\,(\varkappa - \varkappa_0)\ \text{Å}^{-2}
\end{aligned}$$

Hiermit werden weiterhin die in § 7 definierten Größen

$$w^2 = -\,50{,}3 + 717\,(\varkappa - \varkappa_0) + 99\,300\,(\varkappa - \varkappa_0)^2\,\text{Å}^{-3},$$

$$\sigma_{11}\,\sigma_{22} - \sigma_{12}^2 = -\,375\ \text{Å}^{-2}.$$

---

[1]) Die Berechnung für die am genauesten untersuchte Reflexion (331) bei 54 Volt bietet leider deshalb Schwierigkeiten, weil in der Nähe (bei 65 Volt) die besonders starke Reflexion (111) auftritt, und der betreffende Strahl nicht als „schwach“ betrachtet werden kann. Die Behandlung von drei starken Strahlen bietet aber große rechnerische Schwierigkeiten.

Damit haben wir nun alles, was wir zur Berechnung der uns interessierenden Größen der dynamischen Theorie brauchen:

1. Für den *Mittelpunkt* ($W = 0$) des Gebietes der Selektivreflexion erhalten wir aus der Gleichung (72)

$$22{,}56\,(-5{,}52 - 49{,}25\,(\varkappa_m - \varkappa_0)) = -15{,}50\,(3{,}84 - 7{,}57\,(\varkappa - \varkappa_0))$$

den Wert

$$\varkappa_m - \varkappa_0 = -\,0{,}053\ \text{Å}^{-1}, \qquad \varkappa_m = 6{,}75\ \text{Å}^{-1}.$$

Die zugehörige Vakuumwellenzahl ist

$$K_m = \sqrt{6{,}75^2 - 4{,}14} = 6{,}43\ \text{Å}^{-1}.$$

Also wird durch den *Brechungsindex* die selektiv reflektierbare Wellenzahl um 0,32, durch den Einfluß des Potential*verlaufs* nach der *dynamischen* Theorie um 0,05 Ångström^{-1} verschoben. *Der Einfluß der zweiten und dritten Näherung auf die Größe der selektiv reflektierbaren Wellenlänge beträgt also rund ein Sechstel desjenigen der ersten Näherung.*

Hätte man einfach nach der zweiten Näherung diejenige Wellenzahl $\varkappa_\mu$ aufgesucht, für welche die dynamischen Potentialgrößen V_{11}, V_{12}, V_{22} gerade $\varkappa_\mu$ als Mittelpunkt des Selektivreflexionsgebietes liefern, so hätte man für $\varkappa_\mu - \varkappa_0$ den etwas größeren Wert $-\,0{,}066$ Ångström^{-1} gefunden.

2. Die *Grenzen* des Gebietes der Selektivreflexion sind gegeben durch die Wurzeln der Gl. $W^2 = 1$ (vgl. § 7):

$$[22{,}56\,(-5{,}52 - 49{,}25\,(\varkappa - \varkappa_0)) + 15{,}50\,(3{,}84 - 7{,}57\,(\varkappa - \varkappa_0))]^2$$
$$= -\,50{,}8 + 717\,(\varkappa - \varkappa_0) + 99800\,(\varkappa - \varkappa_0)^2.$$

Daraus ergibt sich $\varkappa_1 - \varkappa_0 = -\,0{,}039$, $\varkappa_2 - \varkappa_0 = -0{,}103$. Das Gebiet der Selektivreflexion hat eine *Breite* von 0,064 Ångström^{-1}, das sind etwa 1 Proz. der Wellenzahl. Das *Auflösungsvermögen des Kristalls für die Elektronenbeugung* ist

$$\frac{\lambda}{\Delta\lambda} = \frac{\varkappa_0}{\varkappa_1 - \varkappa_2} = \text{etwa } 100\,. \tag{94}$$

Berücksichtigt man hier noch, daß unsere Rechnung die *unelastischen Stöße* vernachlässigt, die jedenfalls das Auflösungsvermögen *herabsetzen*, und daß die Richtung des einfallenden Strahls durchaus nicht scharf ist, so steht dieses Auflösungsvermögen in *guter Übereinstimmung* mit der von Davisson und Germer gemessenen *Breite* der Reflexionsmaxima von 7 bis 25 Proz. der Wellenzahl, entsprechend Geschwindigkeiten von 300 bis 50 Volt. Die Halbwertsbreite dürfte etwa die Hälfte davon betragen, d. h. man wird für 160 Volt mit etwa 5 Proz. Halbwertsbreite rechnen können $\left(\frac{\lambda}{\Delta\lambda} = 20\right)$.

Zwicky[1]) hatte aus der ersten Näherung nach der Bornschen Methode[2]) für das Auflösungsvermögen den offensichtlich viel zu hohen Wert 10^8 gefolgert. Aus unserer zweiten Näherung würde $\frac{\lambda}{\Delta\lambda} = 60$ folgen.

3. Die *Intensität* des reflektierten Strahles ist in der Tab. 5 in Abhängigkeit von der Wellenzahl $\varkappa$ gegeben, und zwar sowohl für einen „dicken" Kristall wie für einen solchen, der nur aus einer einzigen Schicht von Atomen besteht. Die Kurve 8 veranschaulicht die Verhältnisse, doch ist dabei zu berücksichtigen, daß der aus der dritten Näherung berechneten Intensität nur eine *bedingte Richtigkeit* zukommt.

Tabelle 4

Intensitätsverlauf der (622)-Reflexion

(Dritte Näherung)

$\varkappa - \varkappa_0$ im Å^{-1}	w in Å^{-2}	W	$\varkappa_0 = 6{,}80$ Å^{-1} Reflektierte Intensität		Eindringungstiefe	
			1 Atomschicht	ganzer Kristall	Å	Atomschichten
(+ 0,1)	(31,7)	(2,96)	(0,042)	(0,059)	—	—
0,05	15,1	4,20	0,008	0,029	—	—
0	7,09i	4,60i	0,002	0,024	—	—
− 0,03	4,55	3,08	0,001	0,044	—	—
− 0,035	7,07	1,54	0,002	0,240	—	—
− 0,039	8,80	1,00	0,003	1,000	133	65
− 0,045	11,22	0,43	0,005	1,000	66	32
− 0,053	14,00	0,00	0,008	1,000	50	25
− 0,07	19,85	0,53	0,015	1,000	38	19
− 0,09	26,5	0,86	0,027	1,000	35	17
− 0,103	30,6	1,00	0,035	1,000	38	19
− 0,13	39,3	1,20	0,055	0,444	—	—
(− 0,15)	(45,7)	(1,31)	(0,074)	(0,353)	—	—
(− 0,2)	(61,5)	(1,47)	(0,125)	(0,269)	—	—

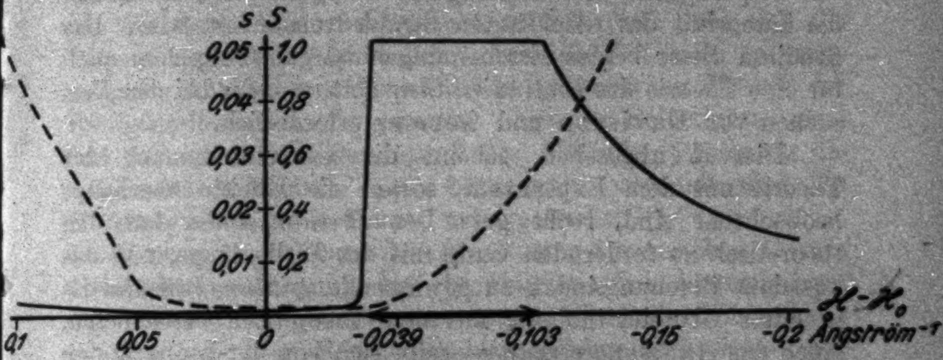
Das *Reflexionsvermögen* einer einzigen Schicht bewegt sich im Gebiet der Selektivreflexion zwischen 0,008 und 0,08. Damit gleichbedeutend ist die Feststellung, daß die Elektronen

---

1) **F. Zwicky**, Proc. Nat. Acad. Sci. 13. S. 518—525. 1927.

2) **M. Born**, Ztschr. f. Phys. 38. S. 803. 1926.

bis zur 17. bis 70. Atomschicht in den Kristall eindringen. Als Grenze des Eindringens wurde dabei die Stelle angenommen, an der der Elektronenstrom auf 10 Proz. seines ursprünglichen Wertes abgesunken ist. Diese Begrenzung der Eindringungstiefe der Elektronen rührt allein von dem exponentiellen Intensitätsabfall im Kristall wegen der selektiven Reflexion her. Wie weit dagegen im Normalfall die Elektronen in den Kristall einzudringen vermögen, hängt von ihrer Absorption vermittels *unelastischer Stöße* ab, die wir vernachlässigt haben. Aus dem Gelingen der Versuche von Rupp ist zu schließen, daß diese Absorption eher von etwas *geringerer* Größenordnung ist als der durch Selektivreflexion bedingte Intensitätsabfall. Wertet man andererseits die experimentelle Kurve der Intensität aus, die Davisson und Germer für die (331)-Reflexion (bei 54 Volt) gefunden haben, so findet man unter der Annahme, daß die Elektronen einfach proportional dem im Kristall durchlaufenen Weg absorbiert werden, daß 54-Volt-Elektronen etwa bis zur 6. Schicht in den Kristall eindringen. Doch sind hier Absorption durch unelastische Stöße, Intensitätsabfall durch Selektivreflexion und Störung durch inhomogene Einfallsrichtung verquickt und außerdem nimmt die Eindringungstiefe sicher sehr stark mit der Elektronenenergie ab.



Intensitätsverlauf der (622)-Reflexion
——————— Reflektierte Intensität vom ganzen Kristall *S* (rechte Skala)
- - - - - - - - desgleichen von einer Schicht (*s*) (linke Skala)
Stark ausgezogener Teil der *x*-Achse: Gebiet der Selektivreflexion

Fig. 8

In unserer Theorie der Elektronenbeugung *fehlen* noch *zwei* wichtige Faktoren, die bei exakten *Intensitätsberechnungen* in Rücksicht gezogen werden müßten: Der Einfluß der *Temperaturbewegung* der Atome, der nach Aussage des Experiments und nach den Erfolgen der Houstonschen Theorie der Leitfähigkeit zu schließen[1]), sich in ähnlicher Weise geltend macht wie der Debyefaktor bei Röntgeninterferenzen; sowie die *unelastischen* Stöße, durch welche das Elektron aus der Zahl der mit ursprünglicher Geschwindigkeit bewegten ausscheidet, und die Intensität des reflektierten Strahls vermindert wird. Das Studium dieser beiden Erscheinungen wäre insbesondere auch für eine Theorie des *kontinuierlichen Untergrundes* bei den Versuchen von Davisson und Germer erforderlich.

Hiervon abgesehen, scheint die Übereinstimmung der Theorie mit dem Experiment, soweit die Effekte überhaupt beobachtbar sind, recht gut: Der *Brechungsindex* hat den theoretisch zu fordernden Gang mit der Wellenlänge, und das aus dem Brechungsindex zu gewinnende *mittlere Potential* ist in guter Übereinstimmung mit dem theoretisch berechneten. Auch das *Auflösungsvermögen* ergibt sich von der beobachteten Größenordnung. Das *Reflexionsvermögen* hat zwar einen wahrscheinlich anmutenden Wert, ist aber noch nicht exakt mit dem Experiment vergleichbar. Die *Verschiebung* der selektiv reflektierbaren Wellenlängen infolge des Mitwirkens des Potentialverlaufs bei der Bestimmung ihrer Größe ist — neben Versuchsfehlern — für die *Schwankungen* des aus den Versuchen berechneten Wertes von V_0 um seinen Mittelwert verantwortlich zu machen. Für einen exakten numerischen Vergleich muß eine verbesserte Berechnung der Atomfelder vorgenommen werden. Über die höheren Fourierkoeffizienten des Potentials läßt sich aus den Versuchen nichts Bindendes aussagen, dagegen ist eines der *wichtigsten Ergebnisse* der Theorie die *Bestimmung der Austrittsarbeit* W_a des Richardsoneffekts.

Hrn. Prof. Sommerfeld möchte ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für die dauernde Anteilnahme und Förderung bei ihrem Fortgang meinen tiefsten Dank aussprechen.

Zusammenfassung

Nach der Wellenmechanik wird die von Davisson und Germer, Rupp, Thomson usw. beobachtete Beugung von

---

[1] W. Houston, Ztschr. f. Phys. 48. S. 449. 1928.

Elektronen an Kristallen behandelt. In erster Näherung kann die beobachtete Diskrepanz zwischen Röntgenstrahl- und Elektronenbeugung durch einen Brechungsindex erklärt werden. Aus den beobachteten Brechungsindizes kann für Nickel auf ein beschleunigendes Potential $V_0 = 14{,}8$ Volt geschlossen werden, welches der Kristall auf Elektronen ausübt (§ 1). Die Dynamik des Feldes der de Brogliewellen im Kristall (§ 2) und die Bedingungen an seiner Oberfläche (§ 3) werden entwickelt. Mit der vereinfachenden Annahme, daß außer dem Primärstrahl nur *ein* starker Interferenzstrahl auftritt (§ 4), läßt sich die Dispersionsgleichung aufstellen. Aus ihr läßt sich, in weitgehender Analogie zur Ewaldschen dynamischen Theorie der Röntgenreflexionen, die genauere Lage der Reflexionsmaxima und das „Auflösungsvermögen“ des Kristalls (§ 5) sowie die reflektierte Intensität (§ 6) bestimmen. Sodann wird die Näherung noch einen Schritt weitergetrieben (§ 7).

Es werden auf Grund der entwickelten dynamischen Theorie der Elektronenbeugung die charakteristischen Abweichungen gegenüber der Röntgenreflexion erörtert (§ 8). Im Zusammenhang mit dem gegenüber Röntgenstrahlen gleicher Wellenlänge sehr geringen Durchdringungsvermögen weicht die Elektronenbeugung von der Röntgenbeugung in charakteristischer Weise ab. Auch die Auslöschungsgesetze der Röntgenreflexionen können unter gewissen Umständen durchbrochen sein. § 9 behandelt den von Davison und Germer realisierten Fall der Reflexion in mehreren zum einfallenden Strahl symmetrischen Richtungen. Das für den Brechungsindex verantwortliche mittlere beschleunigende Potential des Kristalls auf die Elektronen wird auf Grund wellenmechanischer Annahmen über die Struktur der Kristallatome auf rein theoretischem Wege nahezu in derselben Größe gefunden, wie es aus den Versuchen folgt (§ 10). Die Beziehung zur Austrittsarbeit beim Richardsoneffekt wird erläutert. Sodann werden die Fourierkoeffizienten des Potentialverlaufs (§ 11) und schließlich mit ihrer Hilfe in einem Beispiel die numerischen Werte des Reflexions- und Auflösungsvermögens usw. berechnet (§ 12). Die Versuchsergebnisse stehen damit in befriedigender Übereinstimmung.

(Eingegangen 9. Juli 1928)

4. *Bemerkungen zur interferometrischen Messung im Ultramikroskop sichtbar gemachter Teilchen;*

von U. Gerhardt

Inhalt: § 1. Einleitung. — § 2. Versuchsanordnung. — § 3. Selbstleuchter. — § 4. Nichtselbstleuchter. A. Formfaktor. 1. Mikronen; 2. Submikronen. B. Einfluß der Kohärenz. 1. Mikronen; 2. Submikronen. — § 5. Zusammenfassung.

---

§ 1. Einleitung

In einer interessanten theoretischen Arbeit[1]) behandelte in diesen Annalen vor einiger Zeit R. **Bechmann** „die Methode von A. A. **Michelson** zur Größenbestimmung von Fixsternen und ihre Übertragung auf Ultramikronen". **Bechmann** errechnet dort an im Ultramikroskop sichtbar gemachten Teilchen einen Effekt, der bei den Versuchen des Verfassers[2]) nie beobachtet wurde. Auch bestehen zwischen den Ergebnissen **Michelsons**[3]) und denen **Bechmanns** gewisse Abweichungen, und endlich bedürfen einige Voraussetzungen der **Bechmann**schen Rechnungen der näheren Erläuterung in bezug auf ihren tatsächlichen Einfluß bei der Messung von Teilchen. All dies rechtfertigt es, hier noch einmal die bisher vorliegenden Befunde von Theorie und Experiment zusammenhängend darzustellen und die die interferometrische Messung von Teilchen berührenden Fragen zu erörtern.

§ 2. Versuchsanordnung

Bei der nach **Michelson** benannten Methode der Astronomie mißt man einmal die Winkeldurchmesser einzelner Fixsterne und zweitens die Winkelabstände zweier Sterne, die

---

[1]) R. **Bechmann**, Ann. d. Phys. **84**. S. 61—93. 1927.

[2]) U. **Gerhardt**, Ztschr. f. Phys. **35**. S. 697—717. 1926; **44**. 397—402. 1927. Trotz Kenntnis der erstzitierten Untersuchungen des Verfassers werden diese von **Bechmann** nicht genannt.

[3]) A. A. **Michelson**, Phil. Mag. (5.) **30** S. 1—21. 1890; Nature **45**. 160.

Komponenten eines Doppelsternes sind. In einfachster Ausführung[1]) geschieht dies bekanntlich dadurch, daß vor das Beobachtungsfernrohr symmetrisch zur optischen Achse in einer zu dieser senkrechten Ebene ein Doppelspalt veränderlichen Spaltabstandes gesetzt wird. Durch Beugung an den beiden Spalten entstehen Interferenzen im Beugungsbild des Sternes bzw. der Sterne. Diese Interferenzen können durch Veränderung des Spaltabstandes zum Verschwinden oder mindestens zu großer Verwaschenheit gebracht werden. Aus dem Abstand der beiden Spalte bei diesem Effekt und der vom Objekt ausgestrahlten Wellenlänge wird dann die gesuchte Winkelgröße in einfacher Weise berechnet.

Die Anordnung bei mikroskopischen Messungen ist im Prinzip die gleiche. Die Teilchen werden im Dunkelfeld eines Spiegeldunkelfeldkondensors sichtbar gemacht. Gute Zentrierung zwischen Beleuchtungssystem, Präparat, Doppelspalt und Beobachtungssystem ist wichtigste Voraussetzung für das Gelingen einer Messung. Statt des Abstandes der beiden Spalte benutzt man hier zur Berechnung der Objektgröße einfacher die jeweils von den Strahlen zur Mitte der beiden Spaltlöcher definierte numerische Apertur des verwandten Objektivs. Man kann dabei den Doppelspalt variabler Spaltdistanz[2]), vom Objekt aus betrachtet, vor oder hinter dem Objektiv einbauen.[3]) Letzteres ist wegen des größeren zur Verfügung stehenden Raumes unzweifelhaft vorteilhafter.[4])

§ 3. Selbstleuchter

Die **Bechmann**schen Ergebnisse für Selbstleuchter lassen sich dahin zusammenfassen, daß bei Einstellung auf den beschriebenen Minimumseffekt die Gleichung

$$e = p_\nu \frac{\lambda}{2a} \tag{1}$$

---

[1]) Über Modifikationen der Anordnung siehe z. B. A. A. **Michelson** a. a. O. S. 18; A. **Anderson**, Astr. Phys. Journ. 51. S. 263—275. 1920.

[2]) Bei den ersten Versuchen des Verfassers wurde nicht diese, sondern die Entfernung Objekt-Spaltebene verändert; in der Wirkung besteht kein Unterschied beider Anordnungen. Praktisch hat jedoch der „*V*-Spalt" variabler Spaltdistanz natürlich große Vorteile für sich.

[3]) O. **von Baeyer** und U. **Gerhardt**, Ztschr. f. Phys. 35. S. 718—719. 1926.

[4]) Über die Eichung des *V*-Spaltes mit dem Apertometer siehe U. **Gerhardt**, Ztschr. f. Phys. 44. S. 399. 1927.

gilt. Hierin bedeuten ε den Durchmesser eines Scheibchens oder die Breite eines linearen Objektes, λ die ausgestrahlte Wellenlänge, a die bis zur Mitte der beiden Spaltlöcher reichende numerische Apertur des benutzten Objektivs, und p_ν einen Faktor, der abhängig ist

1. von der Form des zu messenden Objektes,
2. von dem Verhältnis Spaltdistanz/Spaltbreite,
3. von dem Gesetz der Ausstrahlung des Objektes,
4. von der Ordnungszahl ν des Effekts.

Es sollen im folgenden, mit einer Ausnahme[1]), nur die Fälle erörtert werden, bei denen die Spalte als sehr schmal gegen ihre Abstände gelten können.[2]) Auch soll stets gleichmäßige Ausstrahlung der Objekte vorausgesetzt[3]), sowie, wenn nichts anderes bemerkt, nur das erstmalige Verschwinden der Interferenzen behandelt werden.

Bei linearem Objekt erhalten Michelson und Bechmann übereinstimmend für den Formfaktor die Werte

$$p_\nu = 1;\ 2;\ 3;\ \ldots.$$

Die gleichen Werte finden sich bei Schrödinger[4]), der die Michelsonsche Anordnung zu einer Untersuchung „über die

---

1) Vgl. S. 141.

2) Die bei endlichem Verhältnis Spaltabstand/Spaltbreite anzubringende Korrektur wurde bisher behandelt von: M. Hamy, Compt. rend. **127**. S. 851—854. 1898; Bull. Astr. **16**. S. 257—274, 1899; Compt. rend. **169**. S. 821—825. 1919; **170**. S. 1143—1149. 1920; **175**. S. 1123—1129. 1922; **176**. 1849—1855. 1923; Spencer Jones, Nature **107**. S. 685—688. 1921; A. Anderson, Astrophys. Journ. **51**. S. 263—275. 1920; **55**. S. 48—70. 1922; K. Hillebrand, Wien. Ber. **110**. S. 989—1025. 1901; R. Bechmann, a. a. O.

3) Den Fall ungleichmäßiger Ausstrahlung untersuchten: A. A. Michelson, Phil. Mag. (5) **30**. S. 8f. 1890; **31**. S. 256—259, 1891; A. A. Michelson und Pease, Mt. Wilson Contr. **203**. S. 1—11, wo auch, wohl zum ersten Male, ausgesprochen wird, daß die Methode vielleicht erlaubt, aus der Sichtbarkeitskurve der Interferenzen die Abnahme der Helligkeit eines Sternes von der Mitte bis zum Rande experimentell darzustellen. Entsprechendes für Doppelsternmessungen bei A. A. Michelson, Astrophys. Journ. **51**. S. 257—262. 1920, sowie A. Anderson, ebenda 263—275. Siehe ferner M. Hamy, Compt. rend. **174**. S. 904—908. 1922; Spencer Jones, Month. Not. Roy. Astr. Soc. **82**. S. 513—534. 1922; R. Bechmann, a. a. O.

4) E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **61**. S. 69—86. 1920. Diese Arbeit ist dem Verfasser leider erst nach der Veröffentlichung seiner zitierten Mitteilungen bekannt geworden.

Kohärenz in weitgeöffneten Bündeln“ benutzt. Auf S. 78 seiner Mitteilung finden wir auch die experimentelle Bestätigung obiger Werte, welche sich aus Messungen an glühenden Wolframdrähten ergab.

Bei einer kreisförmigen Scheibe als Objekt erhält Bechmann die Formfaktoren

$$p_1 = 0{,}75, \quad p_2 = 1{,}75\,^{1)},$$

während bei Michelson sich deren Werte zu

$$p_1 = 1{,}22; \quad p_2 = 2{,}24$$

ergeben. Mit diesen Faktoren wurde auch bei den zahlreichen Fixsternmessungen[2]) gearbeitet, deren Ergebnisse stets sehr nahe bei den von der Theorie geforderten Werten lagen.[3])

Bei Michelson finden wir noch den von Bechmann nicht behandelten Fall zweier Lichtquellen. Für deren Winkelabstand ergibt sich der Ausdruck

$$\alpha = p_\nu \frac{\lambda}{s}, \qquad p_\nu = \frac{1}{2};\ \frac{3}{2};\ \frac{5}{2};\ \ldots \tag{2}$$

(s = Spaltabstand bei Einstellung auf den Effekt). Experimentell bestätigt sind diese Faktoren bei Untersuchungen an einer Anzahl von Doppelsternen[4]), deren Winkelabstände sich übereinstimmend mit der direkten Messung, bzw. der Theorie ergaben.

Sinngemäß denselben Ausdruck wie Gleichung (2) mit denselben Formfaktoren p_ν erhält Gerhardt[5]) bei mikroskopischer Anordnung. Dort ergibt sich nämlich der lineare Abstand

---

1) R. Bechmann, a. a. O. aus Fig. 4, S. 76 abgelesen.

2) A. A. Michelson, Phys. Rev. (2) 17. S. 405—406. 1921; Science (N.S.) 57. S. 703. 1923; A. A. Michelson und Pease, Astr. Phys. Journ. 53. S. 249. 1921; Contr. of the Mt.-Wils.-Obs. 203. S. 1—11; Spencer Jones, Nature 107. S. 685—688. 1921; A. S. Eddington Nature 111. S. 572—574. 1923; A. Anderson Astrophys. Journ. 51. S. 263—275. 1920; u. a.

3) A. S. Eddington a. a. O. schreibt darüber: „All the diameters of stars measured up to the present confirm very closely the theoretical values, that had been predicted for them.“ Vgl. auch E. von der Pahlen, Naturw. 9. S. 599—608. 1921.

4) Astrophys. Journ. 257—275. 1920; Mt.-Wils.-Contr. 184 u. 185; Compt. rend. 171. S. 15. 1920; Proc. Nat. Acad. 6. 474. 1920; siehe auch E. von der Pahlen, a. a. O., sowie Merril, Astrophys. Journ. 56. S. 40—52. 1922; Janss, Ztschr. f. Unt. 36. S. 93—96. 1923.

5) U. Gerhardt, Berl. Diss. 1925 u. Ztschr. f. Phys. 35. S. 700 f. 1926.

zweier diskreter leuchtender Punkte, die sich in der zur optischen Achse des Mikroskops senkrechten Einstellebene befinden, nach Einstellung des Doppelspalts auf den Effekt zu

$$(3) \qquad e = p_\nu \frac{\lambda}{2a}; \quad p_\nu = \frac{1}{2}: \quad \frac{3}{2}; \ldots,$$

worin a wiederum die bis zur Mitte der beiden Spaltlöcher reichende numerische Apertur des benutzten Objektivs ist.

§ 4. Nichtselbstleuchter

Wir wenden uns nunmehr dem eigentlichen Ziel dieser Mitteilung zu, der Behandlung der Probleme bei der Messung von im Ultramikroskop sichtbar gemachten Teilchen. Solche Teilchen sind natürlich ihrem Wesen nach Nichtselbstleuchter. Zu erörtern sind hier folgende beiden Punkte:

A. die Beschaffenheit des Formfaktors p_ν,

B. die Frage, ob die Kohärenz- bzw. Inkohärenzeigenschaften des von solchen Teilchen abgebeugten Lichtes einen wesentlichen Einfluß auf den Effekt und die Meßergebnisse haben.

Für die im folgenden geschilderten Experimente wurden als Versuchsmaterial stets Quecksilberkügelchen verwandt, als Lichtquelle stets die Punktlichtlampe.

A. Formfaktor

I. *Mikronen*

Als wesentliches Ergebnis ist hier zunächst mitzuteilen, daß es gelingt, ein Hg-Kügelchen so zu beleuchten, daß lediglich die beiden Enden eines Durchmessers als inkohärente punktförmige Lichtquellen wirken, daß also das Teilchen wie ein Doppelstern „leuchtet“. Man erreicht dies folgendermaßen:

Etwas Quecksilberdampf wird auf einem Objektträger niedergeschlagen. Ein feiner Haarpinsel verteilt mit einigen leichten Strichen den evtl. zu dicht geratenen weißgrauen Niederschlag, der danach unter ein Deckglas in Immersionsöl gebettet und mit einem der bekannten Spiegeldunkelfeldkondensoren beleuchtet wird. Bei guter gegenseitiger Zentrierung von Beleuchtungs- und Beobachtungssystem und bei Verwendung genügend starker Objektive sieht man dann durch das Mikroskop in der Mitte des Gesichtsfeldes meist sofort eine größere Anzahl auf dunklem Untergrund gleichmäßig hell leuchtender Ringe. Fig. 1 stellt einen solchen dar. Diese Ringe entstehen natürlich durch Beugung des durch den Kondensor kommenden Lichtes an den Rändern der Hg-Kügelchen.

Nunmehr wird in den beleuchtenden Strahlengang vor den Dunkelfeldkondensor symmetrisch zu dessen optischer Achse (am besten wohl in den Diaphragmenträger des Abbeschen Beleuchtungsapparates) eine (hinreichend schmale) Azimutblende nach Siedentopf[1]) und Szegvari[2]) gebracht. Der

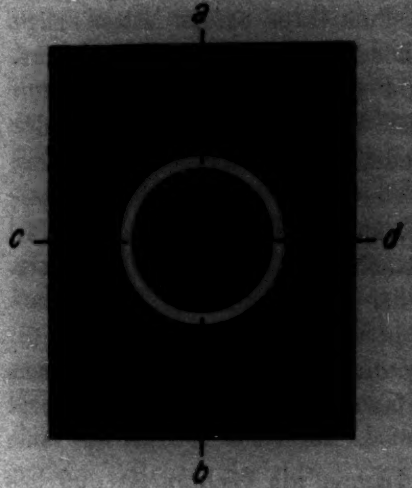


Fig. 1

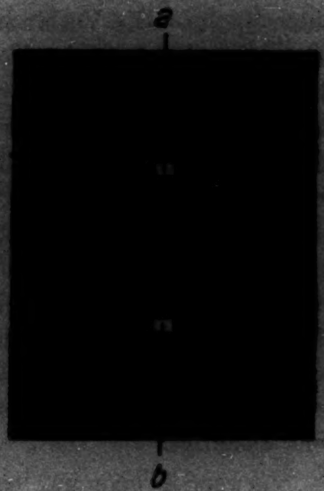


Fig. 2

durch diese in Erscheinung tretende, in den zitierten Veröffentlichungen näher beschriebene und erläuterte Azimuteffekt bewirkt im Fall unserer Ringe, daß dann stets nur die beiden Enden eines Durchmessers leuchten, bei geeigneter Blendenstellung also etwa nur die Enden *a* und *b*. Fig. 2 stellt dies schematisch dar.

Blendet man nun die Beleuchtung noch weiter so ab, daß nur durch eine Hälfte der Azimutblende Licht in den Dunkelfeldkondensor gelangt, so erreicht man, daß fast ausschließlich nur ein Durchmesserende leuchtet, etwa *a*. Die Intensitäten von *b* : *a* verhalten sich dabei schätzungsweise wie 1 : 10. Durch

---

1) H. Siedentopf, Ztschr. f. wiss. Mikr. **25**. S. 424—431. 1908; **29**. S. 1—47. 1912.

2) A. Szegvari, Phys. Ztschr. **24**. S. 91—94. 1923.

die von dem Licht der ersten Lampe nicht durchstrahlten Hälfte der Azimutblende kann man nun *b* mit einer zweiten Punktlichtlampe (die wie die erste von dem Kondensor im Präparat abgebildet wird), beleuchten, so daß jene Intensitäten sich wieder wie 1:1 verhalten. Damit ist aber das am Eingang dieses Abschnittes Mitgeteilte erreicht: die beiden Enden eines Teilchendurchmessers (und nur diese) leuchten, und zwar als zwei diskrete, inkohärente punktförmige Lichtquellen.

Man bringe jetzt in den abbildenden Strahlengang die beiden Spalte. Die Verbindungslinie ihrer beiden Mitten möge z. B. in der Richtung des Teilchendurchmessers *a*—*b* verlaufen. Die Interferenzstreifen im Bild des Teilchens liegen dann parallel *c*—*d*. Falls dann bei Veränderung des Abstandes der beiden Spalte ein Verschwinden oder ein Verwaschenwerden dieser Interferenzen eintritt, muß daraus, wie bei den Doppelsternmessungen der Astronomie, auf die Entfernung *a*—*b*, d. h. auf den Durchmesser des betrachteten Teilchens geschlossen werden können. Jener Effekt der Interferenzen tritt aber tatsächlich ein und es ergibt sich in Verbindung mit Gleichung (3) die richtige Teilchengröße, d. h. die in Gleichung (3) für einen solchen Fall mitgeteilten Formfaktoren sind durch das Experiment bestätigt.

Verwendet man nur *eine* Lampe als Lichtquelle und benutzt die *volle* Azimutblende, so ergibt sich genau derselbe Effekt an genau der gleichen Stelle, d. h. auch genau die gleiche Teilchengröße wie bei Beleuchtung der beiden Durchmesserenden mit *je* einer Lampe. Also gelten auch hier die Formfaktoren $p_\nu = \frac{1}{2}; \frac{3}{2}; \ldots$

Eine der Präzisionsmessungen des Verfassers sei mitgeteilt:

1. Interferometrische Messung

mit Winkel-Zeiss-Achromat 3a u. Azimutblende, Teilchendurchmesser	1,40 μ;
mit Zeiss-Achromat AA u. Azimutblende, Teilchendurchmesser	1,38 μ;
mit Zeiss-Achromat A u. Azimutblende, Teilchendurchmesser	1,40 μ.

2. Direkte Messung

mit Zeiss' Ölimmersion 100 und Okularschraubenmikrometer, Teilchendurchmesser	1,46 μ.

Die Übereinstimmung ist also mit etwa 5,7% *maximaler* Abweichung eine gute.

Läßt man endlich bei Beleuchtung mit nur einer Lampe die Azimutblende fort, so wirkt als Lichtquelle der oben (Fig. 1) dargestellte leuchtende Ring. Für eine solche ringförmige Lichtquelle kann der Formfaktor p_ν natürlich nicht mehr $\frac{1}{2}, \ldots$ sein, da ja die Voraussetzung nur zweier diskreter Leuchtpunkte nicht mehr erfüllt ist. Doch läßt sich sein Wert experimentell leicht ermitteln, indem man ein Teilchen interferometrisch einmal mit und einmal ohne Azimutblende mißt, dabei Gleichung (3) benutzt und davon ausgeht, daß p_1 bei Verwendung der Azimutblende $\frac{1}{2}$ ist. An *größeren* Teilchen ergab sich so für die ringförmige Lichtquelle $p_1' = 0{,}8$ ein Wert, der mithin, wenn ohne Azimutblende gearbeitet wird, an Stelle des Faktors $p_1 = \frac{1}{2}$ in Gleichung (3) einzusetzen ist. Natürlich kann bei der Ermittlung jenes Faktors statt der interferometrischen Messung mit Azimutblende auch die direkte Ausmessung des Teilchens benutzt werden.

Aus den mitgeteilten Zahlen ersieht man, wie weit eine ungenaue Kenntnis des Formfaktors die Zuverlässigkeit der Meßergebnisse beeinträchtigen kann. Durch die Benutzung einer genügend schmalen Azimutblende werden jedoch für größere Teilchen eindeutige Verhältnisse geschaffen, so daß die Voraussetzungen der Gleichung (3) verwirklicht sind und mit den dortigen Formfaktoren zu rechnen erlaubt ist.[1])

II. *Submikronen*

Wie gestalten sich aber die Verhältnisse, wenn wir zur Messung von kleineren Mikronen und Ultramikronen übergehen?

---

1) Bei den ersten Versuchen des Verfassers ist noch ohne Azimutblende gearbeitet worden. Dabei ist es für das Prinzip der Methode unerheblich, daß dort in Luft statt in Öl liegende Teilchen benutzt wurden. Jene Untersuchungen sollten zunächst nur zeigen, daß die interferometrische Messung im Ultramikroskop sichtbar gemachter Teilchen Resultate ergab, die mit denen der direkten Messung der Größenordnung nach übereinstimmten. Da aber diese direkten Messungen damals noch mit verhältnismäßig rohen Hilfsmitteln geschahen, haftet auch ihnen ein merklicher Fehler an. Insbesondere ist die zweite Dezimale der Spalte VI in Tabelle 3 auf S. 709 jener ersten Mitteilung wertlos. Durch die Fragezeichen und „ca." sowie im Text (S. 710 Abs. 5) ist jedoch auf die Unsicherheit der direkten Messung genügend hingewiesen.

Wird auch dann noch die Verwendung der Azimutblende die Annahme *zweier* diskreter Punkte als Lichtquelle an *einem* Teilchen rechtfertigen? Dazu ist zunächst mitzuteilen, daß nach kleineren Teilchen hin der Einfluß der benutzten Azimutblende abnahm. Es wurde dies daran erkannt, daß das Verhältnis der interferometrisch mit und ohne Azimutblende aus Gleichung (3) erhaltenen Formfaktoren sich dem Wert 1 nähert, wobei davon ausgegangen wurde, daß auch für *kleinere* ringförmig leuchtende Teilchen $p_1' = 0{,}8$ zu setzen ist. Trotz Verwendung der Azimutblende ist dann p_1 nicht mehr $\frac{1}{2}$, sondern nimmt mit kleiner werdenden Teilchen bis 0,8 zu.

Dieser zurückgehende Einfluß der Azimutblende dürfte daher kommen, daß allmählich ein — prozentual zum Gesamtumfang — immer größerer Randbogen des Teilchens in dem von der Blende freigelassenen Beleuchtungsazimut liegt, bis schließlich sich das Teilchen in seiner ganzen „Breite“ in diesem Bereich befindet und der Einfluß der Azimutblende gleich Null wird. Wenn also in einer früheren Veröffentlichung[1]) für die Ölimmersion der Faktor p_1' für die ringförmige Lichtquelle zu 0,6 angegeben wurde, so erklärt sich das daraus, daß er an sehr kleinen Teilchen (unter 340 mμ Durchmesser) unter der Annahme ermittelt worden war, daß bei Benutzung der Azimutblende $p_1 = \frac{1}{2}$ bleibt. Die damals vermutete Abhängigkeit des Formfaktors vom Beobachtungsobjektiv dürfte vielmehr nicht reell und der Faktor eben nur von der Form der Lichtquelle bedingt sein.[2])

Die obige Annahme, daß auch für *kleinere* ringförmig leuchtende Teilchen $p_1' = 0{,}8$ ist, experimentell zu beweisen,

---

1) U. Gerhardt, Ztschr. f. Phys. **44**. S. 398. 1927. Dort sind infolge einer etwas anderen Darstellungsweise die Faktoren 1,2 und 1,6 mitgeteilt; diese entsprechen genau den hier zu 0,6 bzw. 0,8 angegebenen.

2) Daher müssen die in der soeben zitierten Veröffentlichung des Verfassers mit dem Faktor 0,6 berechneten Werte korrigiert werden. Demgemäß hat das kleinste bisher gemessene Teilchen den Durchmesser 200 mμ (statt 150 mμ). Der dort für das Winkel-Zeiss-Apochromat 7 mm mitgeteilte Faktor 0,6 für größere Teilchen kann auf Grund der jetzt vorliegenden neueren Messungen, deren Anzahl noch um weitere Untersuchungen an größeren und kleineren Teilchen unter Verwendung von Azimutblenden verschiedener Breiten vermehrt werden soll, nicht aufrecht erhalten werden.

ist wegen der dazu notwendigen sehr schmalen Azimutblenden schwieriger, weil dann die Intensität des von den Teilchen abgebeugten Lichtes sehr schwach wird. Es empfiehlt sich daher, Teilchen, an denen sich aus der Messung mit und ohne Azimutblende für die ringförmige Lichtquelle ein Faktor ergibt, der scheinbar kleiner als 0,8 ist, ohne Azimutblende zu untersuchen, und in Gleichung (3) für p_1 den genannten Wert einzusetzen. Bei der vom Verfasser benutzten Azimutblende war dies für Teilchen, deren Durchmesser unter 350 mμ lag, notwendig.

Weiterhin schien es wichtig zu ermitteln, an wie kleinen Teilchen sich der Einfluß der Azimutblende auf die Interferenzen (Verschiebung des Effektes) überhaupt noch bemerkbar machte. Dabei ergab sich mit der schmalsten benutzten Azimutblende, daß dies an Hg-Kügelchen von 270 mμ Durchmesser noch sicher der Fall war. Daraus darf wohl geschlossen werden, daß auch noch an so kleinen, im Dunkelfeld der Spiegeldunkelfeldkondensoren sichtbar gemachten Teilchen lediglich deren Rand durch Beugung „leuchtet" und daß bei Verwendung genügend schmaler Azimutblenden auch hier noch die Annahme zweier diskreter Punkte als Lichtquellen Berechtigung hätte. Verfasser glaubt, daß dies sogar bis an die praktisch erreichbare untere Grenze der Methode[1]) (d. h. bis etwa 120 mμ) der Fall ist, wobei andererseits nicht verkannt werden soll, daß irgendwann einmal bei noch kleineren Teilchen nicht mehr nur der Rand derselben als Lichtquelle anzusehen sein wird.

---

[1]) Vgl. darüber U. Gerhardt, a. a. O. S. 711 bzw. 400. — Diese praktisch erreichbare untere Grenze befindet sich etwa 10 Proz. über der für das Objektiv theoretisch sich ergebenden. Das liegt daran, daß bei größer werdendem Abstand der beiden Spalte deren äußerer Rand schließlich von der Objektivfassung gebildet wird und dadurch bei weiterer Vergrößerung dieses Abstandes die Spaltlöcher enger und enger werden, so daß die von ihnen durchgelassene Intensität zuletzt für eine Beobachtung der Interferenzen nicht mehr ausreicht. — Daß sich überhaupt rechnerisch eine untere Grenze des Meßverfahrens aus der numerischen Apertur der Objektive ergibt, zeigt auch Bechmann. Siedentopf hatte dies noch übersehen (Zsigmondy-Festschrift der Kolloid-Ztschr. 36. 1925. S. 6, Abs. 1 und S. 7, Abs. 2), während Gerhardt bei seiner speziellen Anordnung jene untere Grenze berechnete (Ztschr. f. Phys. 35. S. 701f. 1926) und O. von Bayer und U. Gerhardt (a. a. O.) deren Vorhandensein für jede irgendwie anders gestaltete Anordnung zeigten. Auf anderem Wege hat auch F. Goos den Irrtum in Siedentopfs Anschauung aufgedeckt (Phys. Ztschr. 27. S. 202. 1926).

Vielleicht wird auch die Verwendung von Sonnenlicht zur Beleuchtung, oder möglicherweise schon die von monochromatischem Licht, zu beweisen erlauben, daß jene Grenze von 270 mμ, bis zu der sich bisher noch ein Einfluß der Azimutblende gezeigt hat, noch herabgesetzt werden darf. Was aber die bisherigen Messungen solcher Teilchen unter 270 mμ Durchmesser anbetrifft, so darf aus der Tatsache, daß an ihnen der Effekt der Interferenzen genau der gleiche blieb wie an größeren Teilchen, wohl geschlossen werden, daß die Extrapolation bis zu den kleinsten bisher gemessenen Teilchen von 200 mμ durchaus statthaft ist.

Bei all dem bleibt es natürlich wünschenswert, solche Teilchen unter 270 mμ auch auf eine andere Weise zu messen und deren Ergebnisse mit denen der interferometrischen Messung zu vergleichen. Versuche an fallenden Teilchen führen hier vielleicht weiter. Endlich würden wohl auch interferometrische Messungen an Teilchen unter 270 mμ bis vielleicht zu etwa 60 mμ mit und ohne Azimutblende bei Benutzung von ultraviolettem Licht, Quarzoptik und photographischer Beobachtung interessante Ergebnisse zeitigen. —

Im Gegensatz zu dem bisher in diesem Abschnitt Gesagten setzt Bechmann für ein Teilchen *eine* zusammenhängende Lichtquelle an. Er errechnet so für ein lineares, nichtselbstleuchtendes, im Ultramikroskop sichtbar gemachtes Objekt im § 5 seiner Mitteilung, daß bei einem gewissen Verhältnis zwischen Spaltabstand und Objektgröße die *Gesamt*helligkeit des Beugungsbildes ein Minimum zeigt, bei einem andern ein Maximum. Es ergibt sich also ein ganz neuer Effekt, der ein ganz anderer ist als der bei Selbstleuchtern auftretende und bisher benutzte. Bechmann diskutiert sein Ergebnis an Hand einer Photographie, die einer Skizze Siedentopfs[1] „über den Nachweis der Form von Ultramikronen" entnommen ist. Da es sich bei jener offenbar nicht um lineare, oder zumindest nicht nur um lineare Objekte handelt[1], muß, wie auch aus der Art der Diskussion Bechmanns hervorgeht, angenommen werden, daß Bechmann das Phänomen des Minimums der Gesamthelligkeit im Beugungsbild auch für kreisförmige Objekte erwartet. Verfasser hat jedoch bei seinen sehr zahlreichen Messungen und Beobachtungen ein solches Phänomen niemals gesehen, obwohl dasselbe bei der geforderten Schärfe nicht unbemerkt hätte bleiben können. Nach Kenntnisnahme der Bechmannschen Arbeit wurde natürlich noch ausdrücklich nach dem neuen Effekt gesucht; er wurde jedoch auch dann niemals beobachtet, obwohl in den benutzten Hg-Präparaten Teilchen unter 100 mμ bis über 4000 mμ in allen Zwischengrößen enthalten waren.

---

[1] H. Siedentopf, Zsigmondy-Festschrift, Ergänzungs-Bd. d. Kolloid-Ztschr. 36. 1925.

Als ein Beispiel gibt Bechmann in Fig. 12 seiner Mitteilung an, daß für ein Teilchen, für das $\beta = \frac{\delta}{a} = 3$ und $\eta = 2{,}2$ sind, die Gesamthelligkeit im Beugungsbild sehr gering wird. Hierbei bedeuten δ: Spaltabstand, a: Spaltbreite, $\eta = \mu \cdot a \cdot e = \frac{\pi}{\lambda R} \cdot a \cdot e = \frac{\pi}{\lambda} \cdot \frac{2\alpha_0}{\beta} \cdot e$, λ: ausgestrahlte Wellenlänge, α_0: numerische Apertur, die bis zur Mitte der beiden Spalte reicht, e: Objektlänge. — Bei der vom Verfasser benutzten Apparatur war für $\beta = 3$ bei der Ölimmersion $\alpha_0 = 0{,}97$. Daraus berechnet sich für $\eta = 2{,}2$ und $\lambda = 550$ mμ ein $e = 595$ mμ. Ein Teilchen dieses Durchmessers (der interferometrisch mit einem Apochromat 7 mm von Winkel-Zeiss und direkt mit Zeiss' Ölimmersion 100 bestimmt war), wurde mit der Ölimmersion interferometrisch *ohne* Azimutblende untersucht, aber der von Bechmann errechnete Effekt nicht bemerkt.

Die Erklärung dieser Divergenz zwischen den Resultaten der theoretischen Untersuchungen und des experimentellen Befundes kann bei richtiger Rechnung nur in den jeweils gemachten Voraussetzungen gefunden werden. Die beiden Grundvoraussetzungen Bechmanns sind aber die, daß er als Objekt eine zusammenhängende leuchtende Scheibe oder Gerade ansetzt und daß er annimmt, daß „alle Teile der von dem (nicht selbstleuchtenden) Objekt ausgehenden Strahlen kohärent schwingen“. Die obigen Erörterungen haben bereits gezeigt, daß und wie weit der Ansatz einer zusammenhängenden leuchtenden Scheibe für ein Teilchen nicht den tatsächlichen Verhältnissen entspricht. Im folgenden soll noch kurz die Frage nach dem Einfluß der Kohärenz des von den Nichtselbstleuchtern abgebeugten Lichtes behandelt werden.

---

[1] Nach brieflicher Mitteilung von Hrn. Siedentopf läßt sich leider nicht mehr feststellen, was für ein Teilchenmaterial dort benutzt ist.

B. Einfluß der Kohärenz

I. *Mikronen*

Dieser Einfluß der Kohärenz kann natürlich für das Meßverfahren von größter Bedeutung sein. Ist doch bei Verwendung der Gleichung (3) zur Bestimmung der Teilchendurchmesser stillschweigend vorausgesetzt, daß sich das von den Teilchenrändern abgebeugte Licht verhält, als käme es von einem Selbstleuchter. Diese Voraussetzung hat aber das Experiment bestätigt. Denn bei dem früher geschilderten Versuch mit je einer Lampe als Beleuchtungsquelle für je ein Ende eines Durchmessers ist das von diesen beiden Enden abgebeugte Licht untereinander sicher zum weitaus größten Teil (mindestens etwa wie 10 : 1[1]) inkohärent. Beim Übergang von dieser Beleuchtung mit zwei Lampen zu der mit einer Lampe mit und ohne Azimutblende ändert sich aber in dem Effekt nichts. Daraus darf gefolgert werden, daß eine Kohärenz die hier behandelten Versuche und Messungen jedenfalls nicht stört. Das gleiche gilt übrigens auch für Versuche, die Verfasser als Vorversuche[2]) für seine mikroskopischen Untersuchungen an 15—50 μ dicken Drähten gemacht hat. Diese Drähte wurden dabei nach Art des Ultramikroskops durch eine in der Mitte kreisförmig ausgeblendete Linse beleuchtet und das von den Rändern abgebeugte Licht zur interferometrischen Messung der Drahtdicken benutzt, deren Werte so stets richtig erhalten wurden.

Hier sei auch noch ein Versuch mitgeteilt, der an einem ziemlich glatten Schlitz einer dünnen Aluminiumfolie, welche auf einen Objektträger in Immersionsöl unter ein Deckglas gelegt worden war, vorgenommen wurde. Die Al-Folie war eine der für Elektrometerblättchen üblichen. Der 2,16 μ breite Schlitz (direkte Messung) wurde mit der vollen Apertur 1,4 eines Hellfeldkondensors so beleuchtet, daß die Lichtquelle im Präparat abgebildet war. Bei der üblichen Anordnung von Interferenzversuchen wird dann das durch so schmale Spalte tretende Licht als kohärent angesehen. Die Schlitzbreite wurde interferometrisch gemessen. Der Effekt war derselbe wie bei den sicher größtenteils inkohärenten Leuchtquellen des auf S. 135 beschriebenen Versuches. Die Schlitzbreite ergab sich nach Gleichung (1), wenn nach **Michelson**, **Schrödinger** und **Bechmann** für das lineare Objekt $p_1 = 1$ gesetzt wurde (vgl. S. 132), zu 2,07 μ, also in guter Übereinstimmung mit dem direkt ermittelten Wert. Wurde noch vor den Beleuchtungskondensor in den Diaphragmenträger des **Abbe**schen Beleuchtungsapparates eine Lochblende von etwa 0,6 mm Durchmesser gelegt, so änderte sich an den mitgeteilten Beobachtungen nichts. Die mit den geschilderten Anordnungen herstellbare Kohärenz hat also keinen Einfluß auf den Effekt und die Meßergebnisse.

---

[1] Da die Intensitäten der beiden Durchmesserenden bei Beleuchtung mit nur einer Lampe und halb zugedeckter Azimutblende in etwa diesem Verhältnis stehen (vgl. S. 135).

[2] U. Gerhardt, Berl. Diss. 1925, S. 11—13 und Tabelle II; Ztschr. f. Phys. 35, S. 702 f. 1926.

Erwähnenswert bei diesen Versuchen ist vielleicht noch folgender Umstand: Werden in das obige **Bechmann**sche Beispiel (vgl. S. 141) in die Gleichung $\eta = \frac{\pi}{\lambda} \frac{2\,\alpha_0}{\beta} \cdot e$ die Werte $\eta = 2{,}2$, $\beta = 3$, $\lambda = 0{,}55\,\mu$ und $e = 2{,}11\,\mu$ eingesetzt, so ergibt sich $\alpha_0 = 0{,}274$. Bei dem benutzten **Winkel-Zeiss**-Apochromat 7 mm liegt nun α_0 für $\beta = 3$ nicht weit von obigem Wert, nämlich bei 0,245. Trotz dieser Tatsache war keine Andeutung des von **Bechmann** geforderten Effektes zu bemerken. Vielmehr lag der **Michelson**sche Effekt erster Ordnung bei $a = 0{,}133$ und der zweiter Ordnung bei $a = 0{,}255$. —

II. *Submikronen*

Was endlich den Einfluß der Kohärenz auf die interferometrische Messung von Submikronen betrifft, so darf wohl aus den geschilderten Versuchen und aus der Tatsache, daß der Effekt bei den kleinsten bisher gemessenen Teilchen genau derselbe war wie bei größeren, ebenfalls gefolgert werden, daß eine Kohärenz auch hier die interferometrische Messung nicht stört.

§ 5. Zusammenfassung

In einem ersten Abschnitt wird kurz an die Versuchsanordnung erinnert. Sodann werden die hauptsächlichsten Ergebnisse von Theorie und Experiment für Selbstleuchter und Nichtselbstleuchter mitgeteilt und diskutiert. — Bei dem hier besonders interessierenden Fall der Nichtselbstleuchter wird zunächst der Formfaktor behandelt. Bei Benutzung einer genügend schmalen Azimutblende dürfen die beiden Enden des zu bestimmenden Teilchendurchmessers als getrennte punktförmige Lichtquellen angesehen werden, so daß für den Formfaktor sich die Werte $p_\nu = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \ldots$ ergeben. Für eine ringförmige Lichtquelle ergibt sich an größeren Teilchen p_1' zu 0,8. Ein Einfluß der Azimutblende macht sich noch bei Teilchen von 270 mμ Durchmesser sicher bemerkbar, reicht aber sehr wahrscheinlich noch bis zu den kleinsten mit der Methode überhaupt meßbaren Teilchen (etwa 120 mμ). — Zweitens wird der Einfluß der Kohärenz des abgebeugten Lichtes behandelt. Diese Kohärenz stört mit Sicherheit nicht bei der Messung von Teilchen, deren Durchmesser größer als 270 mμ ist, dürfte aber auch bei der Messung noch kleinerer Partikelchen nichts ausmachen. Das von **Bechmann** errechnete Ergebnis des Minimums der Gesamthelligkeit eines Beugungsscheibchens wurde niemals beobachtet.

Bei den Untersuchungen wurde wieder das von der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften schon früher bereitwilligst zur Verfügung gestellte große **Zeisssche** Mikroskopstativ benutzt. Von der verwandten Optik hatte die **Helmholtz**-Gesellschaft ebenfalls schon früher einige Teile freundlichst beschafft. Beiden Gesellschaften sei auch hier wiederum dafür bestens gedankt.

Berlin, Inst. f. Phys. d. Landw. Hochsch., 7. Juli 1928.

(Eingegangen 10. Juli 1928)

Berichtigung eines Druckfehlers

In Bd. 85 der Ann. d. Phys., 3. Fußnote zu S. 495 heißt es: „Die Geschwindigkeit ν . . . . .“; es muß heißen: „Die Geschwindigkeit v . . . . .“

W. Anderson.

1928 № 18

ANNALEN DER PHYSIK
VIERTE FOLGE. BAND 87

1. *Schwingende Kontinua mit willkürlich verteilter, kleiner Dämpfung;*

von M. J. O. Strutt

Zusammenfassung

Zur Behandlung des Einflusses kleiner Dämpfung auf die Schwingungen von Kontinua wird eine Methode der Störungsrechnung bis in zweiter Ordnung ausgearbeitet, welche, in Abweichung der Schrödinger-Diracschen Rechenweise, auf die Theorie der quadratischen Formen fußt, ganz im Anschluß an Rayleighs Behandlung von Systemen mit endlich vielen Freiheitsgraden. Die Methode gestattet auch *Störungen der Randbedingungen* in Betracht zu ziehen. Durch eine passende Verteilung der Dämpfung in Räumen oder entlang den Wänden gelingt es, eine beliebig herausgegriffene Anzahl von Eigenschwingungen stärker als alle anderen zu dämpfen. Bei Systemen mit mehrfachen Eigenwerten gibt die Dämpfung in erster Näherung Anlaß zu einer Aufspaltung eines solchen Eigenwertes in mehrere mit gleicher Schwingungsfrequenz aber verschiedener Dämpfung. Es werden Beispiele aus der Elektrodynamik und aus der Akustik erwähnt.

1. Störungsrechnung

Zwecks Aufbaues einer Störungsrechnung, die gestattet, Störungen der Randbedingungen (akustisch: kleine Dämpfung an den Wänden, elektrisch: Erdung einer Leitung über einen kleinen Widerstand) in Betracht zu ziehen, gehen wir von bekannten Überlegungen bei einem System mit endlich vielen Freiheitsgraden aus. Es seien die potentielle und die kinetische Energie bzw. gegeben durch:

$$P = \sum_{i=1}^{n} p_i x_i^2; \qquad K = \sum_{i=1}^{n} \varrho_i x_i^2,$$

wo x_i die Normalkoordinaten sind. Dann schreiben sich die Eigenwerte:

$$\lambda_i = \frac{p_i}{\varrho_i}.$$

Erteilt man der kinetischen und potentiellen Energie kleine Störungen:

$$(1)\quad \begin{cases} P^* = P + \varepsilon \sum\limits_{i=1}^{n} \sum\limits_{k=1}^{n} \beta_{ik} x_i x_k; \\ K^* = K + \varepsilon \sum\limits_{i=1}^{n} \sum\limits_{k=1}^{n} \alpha_{ik} x_i x_k, \end{cases}$$

so erhält man die gestörten Eigenwerte bis auf Größen dritter und höherer Ordnung in ε[1]) aus:

$$(2)\quad \begin{cases} \lambda_i^* = \lambda_i - \varepsilon \lambda_i \alpha_{ii} + \varepsilon \beta_{ii} - \varepsilon^2 \alpha_{ii} (\beta_{ii} - \lambda_i \alpha_{ii}) \\ \qquad\qquad + \varepsilon^2 \sum\limits_{k=1}^{n} \dfrac{(\alpha_{ki} \lambda_i - \beta_{ki})^2}{\lambda_k - \lambda_i}, \end{cases}$$

wo in der letzten Summe das Glied $k = i$ fortzulassen ist.

Diese Überlegungen lassen sich formal sofort auf Kontinua übertragen, solange *alle Eigenwerte einfach sind.* Die Normalkoordinaten x_i sind hierbei durch die Koeffizienten der Eigenfunktionen u_i zu ersetzen. Unter den Buchstaben P und K muß man jetzt die nachfolgenden *Integraloperatoren* verstehen:

$$(3)\quad \begin{cases} P[\varphi^2] = \iiint \left[p(xyz) \left\{ \left(\dfrac{\partial \varphi}{\partial x} \right)^2 + \left(\dfrac{\partial \varphi}{\partial y} \right)^2 + \left(\dfrac{\partial \varphi}{\partial z} \right)^2 \right\} + q(xyz) \varphi^2 \right] \\ \qquad \cdot dx\,dy\,dz + \iint p(xyz)\, \sigma(xyz)\, \varphi^2\, df; \\ K[\varphi^2] = \iiint \varrho(xyz)\, \varphi^2\, dx\,dy\,dz, \end{cases}$$

wobei die Raumintegrale über den ganzen betrachteten Raum, das Flächenintegral auf die Umhüllungsfläche dieses Raumes zu erstrecken sind.

Wenn die Funktion φ gleich der Bewegungsamplitude des betrachteten Kontinuums ist, stellt P die potentielle, K die kinetische Energie des Systems dar. Wir setzen nun

$$(4)\qquad \varphi = \sum_{i=1}^{\infty} x_i u_i,$$

wo u_i die Eigenfunktionen, x_i Fourierkoeffizienten (die auch die Zeit enthalten) darstellen, die hier die Normalkoordinaten ersetzen. Die Operatoren P und K haben die Eigenschaft,

---

1) Z. B. **Courant-Hilbert**, Meth. d. math. Physik, 1 S. 30.

auf Produkte $u_i\, u_k$ mit $i \neq k$ angewandt Null zu ergeben. (Orthogonalität). Deshalb wird:

$$P[\varphi^2] = \sum_{i=1}^{\infty} x_i^2 P[u_i^2];$$

$$K[\varphi^2] = \sum_{i=1}^{\infty} x_i^2 K[u_i^2],$$

woraus die Eigenwerte:

$$\lambda_i = \frac{P[u_i^2]}{K[u_i^2]}$$

hervorgehen. Eine Störung des Systems wirkt sich aus in einer kleinen Änderung der Operatoren P und K, wodurch diese ihre Orthogonalitätseigenschaft einbüßen:

$$\text{(5)} \qquad \left\{ \begin{aligned} P^*[\varphi^2] &= P[\varphi^2] + \varepsilon \beta[\varphi^2]; \\ K^*[\varphi^2] &= K[\varphi^2] + \varepsilon \alpha[\varphi^2]. \end{aligned} \right.$$

Die Energiestörungen können irgendwelche Gestalt haben und sich auf den Rand oder auf das Gebiet selbst beziehen. Wendet man die gestörten Operatoren (5) auf (4) an, so entsteht:

$$P^*[\varphi^2] = \sum_{i=1}^{\infty} x_i^2 P[u_i^2] + \varepsilon \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{k=1}^{\infty} x_i x_k \beta[u_i u_k],$$

$$K^*[\varphi^2] = \sum_{i=1}^{\infty} x_i^2 K[u_i^2] + \varepsilon \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{k=1}^{\infty} x_i x_k \alpha[u_i u_k].$$

Die Übereinstimmung mit (1) ist vollkommen. Nur sind jetzt unendlich viele Normalkoordinaten vorhanden. Wir können daher sofort die Gleichung (2) anwenden mit:

$$\beta_{ik} = \beta[u_i u_k];$$
$$\alpha_{ik} = \alpha[u_i u_k].$$

Liegen *mehrfache Eigenwerte* vor, so kann man folgendermaßen verfahren. Der Eigenwert λ_k sei α-fach und die zu diesem Eigenwerte gehörigen Eigenfunktionen seien

$$u_{kl} \qquad (l = 1, 2, 3 \ldots \alpha).$$

Wenn wir dann annehmen, die u_{kl} seien unter sich und zu allen anderen Eigenfunktionen orthogonal und die Integraloperatoren (3) auf eine willkürliche lineare Kombination der u_{kl}:

$$\text{(6)} \qquad \varphi_k = \sum_{l=1}^{\alpha} x_{kl}\, u_{kl}$$

anwenden, entsteht:

$$P[\varphi_k^2] = \sum_{l=1}^{\alpha} x_{kl}^2\, P[u_{kl}^2];$$

$$K[\varphi_k^2] = \sum_{l=1}^{\alpha} x_{kl}^2\, K[u_{kl}^2],$$

woraus der Eigenwert λ_k folgt:

$$\lambda_k = \frac{P[\varphi_k^2]}{K[\varphi_k^2]}\,.$$

Nun wenden wir die gestörten Integraloperatoren (5) auf die Funktion (6) an:

$$(7)\quad \begin{cases} P^*[\varphi_k^2] = \sum\limits_{l=1}^{\alpha} x_{kl}^2\, P[u_{kl}^2] + \varepsilon \sum\limits_{l=1}^{\alpha} \sum\limits_{m=1}^{\alpha} x_{kl}\, x_{km}\, \beta[u_{kl}\, u_{km}]; \\ K^*[\varphi_k^2] = \sum\limits_{l=1}^{\alpha} x_{kl}^2\, K[u_{kl}^2] + \varepsilon \sum\limits_{l=1}^{\alpha} \sum\limits_{m=1}^{\alpha} x_{kl}\, x_{km}\, \alpha[u_{kl}\, u_{km}]. \end{cases}$$

Um die Eigenwertaufspaltung zu erhalten, muß man die zwei quadratischen Formen, die in (7) als zweite Summanden der rechten Seiten eingehen simultan auf die Hauptachsenform transformieren. Die ersten Summanden von (7) bleiben dabei in der Hauptachsenform stehen.

Sind insbesondere in (7) alle $\alpha[\varphi_k^2]$ Null, so erhält man die α Eigenwertstörungen μ_{kl}; $l = 1, 2, 3 \ldots \alpha$ aus der Gleichung[1]):

$$0 = \begin{vmatrix} \beta[u_{k1}\, u_{k1}] - \mu_{kl}, & \beta[u_{k1}\, u_{k2}] \ldots\ldots\ldots & \beta[u_{k1}\, u_{k\alpha}] \\ \beta[u_{k2}\, u_{k1}], & \beta[u_{k2}\, u_{k2}] - \mu_{kl} \ldots & \beta[u_{k2}\, u_{k\alpha}] \\ \cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot & \cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot & \cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot \\ \beta[u_{k\alpha}\, u_{k1}] \ldots\ldots & \ldots\ldots\ldots\ldots & \beta[u_{k\alpha}\, u_{k\alpha}] - \mu_{kl} \end{vmatrix},$$

wodurch die gestörten Eigenwerte sich schreiben:

$$\lambda_{kl}^* = \lambda_k + \varepsilon\, \mu_{kl}; \qquad l = 1, 2, 3 \ldots \alpha.$$

2. Störungen durch Reibung

Die Reibung (Dämpfung) bekundet sich stets dadurch, daß die *erste Ableitung nach der Zeit* in die Koeffizienten der Differentialgleichung oder in die Randbedingungen eingeht. Da die Zeitabhängigkeit in der Lösung durch

$$e^{j\sqrt{\lambda}\,t}$$

---

[1]) Sogen. Säkulargleichung, vgl. Courant-Hilbert, l. c. S. 14.

angesetzt wird, bedeutet dies, daß in der Differentialgleichung oder in den Randbedingungen Glieder auftreten, die

$$\varepsilon j \sqrt{\lambda}$$

als Faktor enthalten. Man kann diese Störungsglieder sowohl zur kinetischen als zur potentiellen Energie rechnen. Nun muß man im ersteren Fall dem Parameter ε das entgegengesetzte Vorzeichen vom zweiten Fall erteilen. Man überzeugt sich leicht davon, daß unter dieser Bedingung beidesmal das gleiche Ergebnis erhalten wird. Ich werde die Rechnung hier so durchführen, daß das Dämpfungsglied zur potentiellen Energie gezählt wird:

$$P^*[\varphi_k^2] = P[\varphi_k^2] + \varepsilon j \sqrt{\lambda_k^*}\, \beta[\varphi_k^2]\,. \tag{8}$$

Man muß beachten, daß hier λ_k^*, also der noch unbekannte, gestörte Eigenwert einzusetzen ist, da wir in zweiter Näherung, also einschließlich ε^2 rechnen wollen. In erster Näherung ist

$$\lambda_k^* = \lambda_k + \varepsilon j \sqrt{\lambda_k}\, \beta[u_k^2]\,.$$

Einsetzen dieses Wertes in (8) und Anwendung der Formel (2) ergibt

$$\left\{\begin{aligned} \lambda_k^* = \lambda_k + \varepsilon j \sqrt{\lambda_k}\, \beta[u_k^2] + \tfrac{1}{2}\varepsilon^2 \{\beta[u_k^2]\}^2 \\ - \varepsilon^2 \lambda_k \sum_{i=1}^{\infty} \frac{\{\beta[u_k u_i]\}^2}{\lambda_i - \lambda_k}\,. \end{aligned}\right. \tag{9}$$

Aus der Gleichung (9) geht hervor, daß die Eigenwerte in erster Näherung nur gedämpft werden, während die Frequenz erst in zweiter Näherung geändert wird, wie dies ja auch aus früheren Untersuchungen geläufig ist.[1])

Liegen mehrfache Eigenwerte vor, so werden diese also aufgespalten in mehrere Eigenwerte mit gleicher Schwingungsfrequenz aber verschiedener Dämpfung.

Aus früheren Arbeiten[2]) ist geläufig, daß es durch eine passende Wahl des Störungsoperators β gelingt, alle $\beta[u_k^2]$ bis auf einige mit vorgegebenem k verschwinden zu lassen.

---

1) Lord Rayleigh, Theory of Sound I. S. 137, 2. Aufl.; M. Abraham, Ann. d. Phys. 66. S. 462. 1898.

2) Lord Rayleigh, l. c., S. 216; Verf., Ann. d. Phys. 85. S. 129. 1928.

Hierdurch ist es also möglich einige im voraus bestimmte Eigenwerte stärker zu dämpfen als alle anderen. Ich möchte dies an zwei Beispielen näher ausführen.

3. Beispiele aus Elektrodynamik und Akustik

Als elektrisches Beispiel betrachte man einen geraden Draht von sehr gut leitendem Material, dessen Enden offen sein sollen (Antenne). Die Eigenfunktionen und Eigenwerte dieses Gebildes sind bzw.:

$$u_k = \sin \frac{k}{l} \pi x \qquad k = 1, 2, 3 \ldots$$

$$(l = \text{Drahtlänge}),$$

$$\lambda_k = \frac{k^2}{l^2} \pi^2 V^2$$

(V = Fortpflanzungsgeschwindigkeit der elektromagn. Wellen entlang des Drahtes.)

Für den Störungsoperator β setzen wir jetzt an:

$$\beta[\varphi^2] = \int_0^l \left\{ A \cos \frac{2n}{l} \pi + B \cos \frac{4n}{l} \pi x \right\} \varphi^2 \, dx .$$

(A und B = Konstante.)

Dann sind alle

$$[\beta u_k^2]$$

mit Ausnahme von

$$\beta[u_n^2] \quad \text{und} \quad \beta[u_{2n}^2]$$

gleich Null, mit anderen Worten, in erster Näherung werden nur die Eigenwerte mit den Indizes n und $2n$ gedämpft und alle anderen nicht. Es ist klar, daß wir durch eine andere Wahl von β beliebig herausgegriffene Eigenwerte stärker dämpfen können als alle anderen. Die passende Verteilung der Dämpfung wird man im vorliegenden Fall etwa durch Einfügen schlecht leitender Stücke in den Antennendraht erreichen.

Als akustisches Beispiel wählen wir einen parallel-epipedischen Raum und wir werden erreichen, durch eine passende Verteilung der Dämpfung entlang den Wänden, gewisse im Voraus festgelegte Eigenwerte stärker zu dämpfen als alle anderen.

Als abhängige Variable benutzen wir die Geschwindigkeit der Luftteilchen v. Wenn die Wand eines Raumes etwas nachgibt (Elastizitätskoeffizient E Atm./cm) und bei dieser Bewegung der Wand eine der Geschwindigkeit proportionale Reibung (Reibungskoeffizient r Atm. · sec/cm) auftritt, so lautet die Randbedingung für v:

$$0 = Ev + r\frac{\partial v}{\partial t} + k\frac{\partial v}{\partial n}$$

(n äußere Normale). (k Volumelastizitätsmodul in Atm.)

Unser Kasten:

$$0 \leqq x \leqq a\,,$$
$$0 \leqq y \leqq b\,,$$
$$0 \leqq z \leqq c\,,$$

soll nun folgendermaßen beschaffen sein:

$$\text{für}\quad x = 0;\quad x = a;\quad y = 0;\quad y = b;\quad z = c$$

soll gelten $v = 0$; d. h. hier sind die Wände steif. Für $z = 0$ dagegen:

$$Ev - k\frac{\partial v}{\partial z} = 0\,.$$

Die Störung durch Dämpfung, die wir nachher einführen wollen, soll entlang der Wand $z = 0$ verteilt sein. Unter diesen Voraussetzungen lautet der Störungsoperator

$$\beta[v_{lmn}^2] = A_l \int\limits_{x=0}^{x=a} dx \int\limits_{y=0}^{y=b} dy\, r(xy) \cdot \left(\sin\frac{n}{a}\pi x \sin\frac{m}{b}\pi y\right)^2,$$

wo A eine Konstante, aus dem Quadrate des von (z) abhängigen Teiles einer Eigenfunktion für $z = 0$ gebildet, bedeutet. Nehmen wir nun insbesondere an:

$$r = \cos\frac{2k}{a}\pi x\,,$$

so ist klar, daß das Störungsintegral verschwindet für alle Eigenfunktionen, deren von x abhängiger Teil nicht den Index k hat. Also nur die Eigenwerte λ_{lmk} werden in erster Näherung gestört, alle anderen nicht. Indem man als Störung r einer Fourrierreihe wählt, die event. auch noch von y abhängt, kann man die Indizes der gestörten Eigenwerte noch weitgehend ändern.

Durch dieses Beispiel ist wohl dargetan, wie man durch eine passende Wahl der Dämpfung an den Wänden von Räumen bestimmte, im Voraus angegebene Eigenwerte stärker dämpfen kann als alle anderen.

Es war bis jetzt immer die Rede von „erster Näherung“, also von infinitesimaler Dämpfung. Eine Durchführung der Rechnung für *endliche* Störung im eindimensionalen Fall¹) hat aber gezeigt, daß auch dann noch bestimmte Eigenwerte viel mehr geändert werden können als alle anderen, sofern man nur die Störung passend wählt. Bei *endlicher* Störung durch Dämpfung an den *Wänden* von Räumen entstehen bei Behandlung durch Orthogonalfunktionen wesentliche Schwierigkeiten, die man auch nicht etwa durch „belastete Orthogonalität“ aufheben kann.

Eindhoven, Natuurkundig Laboratorium d. N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Juli 1928.

---

1) Verf., Ann. d. Phys. 85. S. 129. 1928.

(Eingegangen 7. August 1928.)

2. *Ein Lösungsverfahren für Potentialprobleme;*
von M. J. O. Strutt

Zusammenfassung

An Stelle der in der Literatur[1]) erwähnten Integralgleichung *zweiter Art* zur Lösung des Dirichletschen Problems wird die Benutzung einer Integralgleichung *erster Art* vorgeschlagen. Die letztere Gleichung gibt sofort *die wahre Ladung*, während man mit Hilfe einer Integralgleichung zweiter Art zunächst die Dichte einer fiktiven Doppelschicht erhält und aus dieser erst nach Differentiation und Integration die wahre Ladung. Das Verfahren wird angewandt auf einige zweidimensionale Probleme: 1. m Kreiszylinder in den Ecken eines regelmäßigen Polygons (Grenzfälle: zwei parallele Kreiszylinder und unendlich viele parallele Kreiszylinder in einer Ebene); 2. Anordnung wie 1. mit einem Kreiszylinder im Polygonzentrum; 3. Anordnung wie 1. mit einem das Polygon umhüllenden Kreiszylinder; 4. unendlich viele Kreiszylinder in zwei parallelen Ebenen.

Die Probleme 1, 2 und 4 besitzen außer elektrostatisch auch Bedeutung für hochfrequente elektromagnetische Aufgaben[2]); das Problem 4 tritt auf bei der hochfrequenten Stromverteilung in einer Spule[3]); das Problem 3 in Wärmeleitungs- und Potentialaufgaben der Kabeltheorie[4]); eine Kombination von 2 und 3 beim elektrischen Feld einer Glühkathodenröhre.[5])

---

1) Z. B. Riemann-Weber, 1. S. 493. 1925; H. Poincaré, Leçons de Mécanique céleste 3. S. 249. 1910.

2) Lord Kelvin, Math. and Phys. Papers 5. S. 489. 1890; Verf. Ann. d. Phys. 85. S. 787. 1928.

3) S. Butterworth, Phil. Trans. Roy. Soc. London, A. 222. S. 57. 1922; Proc. Roy. Soc. A. 107. S. 707. 1925; C. N. Hickman, Sc. Papers Bureau Standards 17. S. 73. 1928.

4) G. Mie, E. T. Ztschr. S. 137. 1905; V. Fock, Archiv f. Elektrot. 16. S. 331. 1926; 19, S. 469. 1928.

5) Riemann-Weber 2. S. 313. 1927.

1. Integralgleichung erster Art zur Lösung der Dirichletschen Aufgabe

Es sei u die Flächendichte der Ladung. Dann berechnet sich das Potential P in einem willkürlichen Raumpunkte aus:

$$P = \iint \frac{u}{d}\, df, \tag{1}$$

wo d der Abstand der zwei betrachteten Punkte, df das Oberflächenelement ist. Das Integral ist über alle geladenen Flächen zu erstrecken. Ist nun das Potential P auf gewissen Oberflächen vorgegeben und handelt es sich darum, die Ladungsverteilung u zu ermitteln, welche dieses Potential im Gefolge hat (Dirichletsche Aufgabe), so ist die Gleichung (1) eine *Integralgleichung erster Art* für u.[1]) Im zweidimensionalen Fall lautet bekanntlich das Analogon zu (1)

$$P = \int u \ln d\, dS. \tag{2}$$

Der Zweck dieser Zeilen ist, als Ausarbeitung eines früher angedeuteten Gedankenganges[2]) zu zeigen, daß es mit Hilfe dieser äußerst einfachen (man könnte sagen trivialen) Gleichungen gelingt, in einer ganzen Reihe von praktisch wichtigen und sonst schwer angreifbaren Fällen das Dirichletsche Problem mit jeder erwünschten Näherung zu lösen.

2. Ausführung der Lösung

Wir nehmen an, es lassen sich im ganzen Integrationsgebiet (also auf allen Leiteroberflächen) Systeme orthogonaler Funktionen angeben. In allen unten ausgeführten Beispielen dienen hierzu trigonometrische Funktionen. Man kann nun den Kern K der Integralgleichung ($1/d$ bzw. $\ln d$) in eine Doppelreihe nach diesen Funktionen entwickeln:

$$K = \sum_n \sum_m A_{nm}\, \varphi_n(x)\, \varphi_m(\xi).$$

---

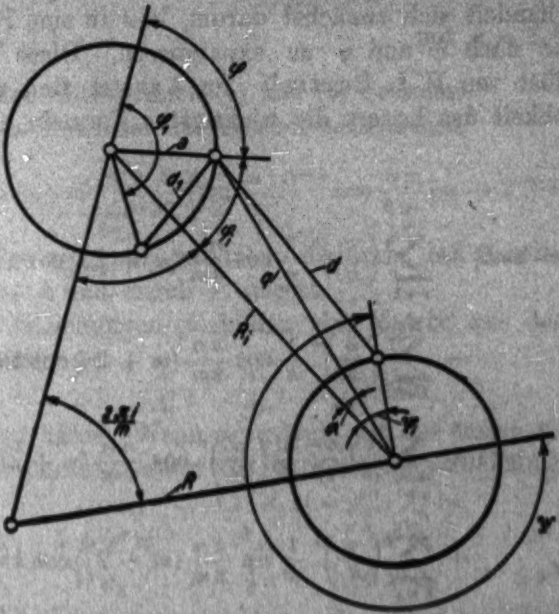
[1]) Zur Theorie der Integralgleichung erster Art, vgl. Ch. H. Müntz, Math. Ann. 87. S. 139. 1922; R. Raclis, Compt. rend. 186. S. 1845. 1928. Die Singularität der Gleichung (1) und (2) ist von so niedriger Ordnung, daß sie die Auflösung nicht stört (z. B. Courant-Hilbert, Meth. der math. Physik 1. S. 133).

[2]) Verf. Ztschr. f. Phys. 45. S. 625. 1927.

Die Ladungen selber denke man ebenfalls in eine Reihe nach den Orthogonalfunktionen entwickelt:

$$u = \sum_i a_i \varphi_i(\xi)$$

mit noch unbekannten a_i. Die Integralgleichung ist dann, da die Koeffizienten sämtlicher $\varphi_i(x)$ nach der Integration verschwinden sollen, während das konstante Glied gleich dem vorgeschriebenen konstanten Potentialwert wird, äquivalent mit unendlich vielen Gleichungen für die noch unbekannten Koeffizienten a_i. Diese Gleichungen lassen sich näherungsweise dadurch lösen, daß man sich mit einer gewissen Anzahl der a_i begnügt, die angenähert aus den so entstandenen endlich vielen Gleichungen hervorgehen. Praktischerweise wird man die Lösung entwickeln nach gewissen Parametern die sich aus der Natur des gerade vorliegenden Problems ergeben. Das Verfahren soll an einigen praktischen Fällen erläutert und auf seine Brauchbarkeit geprüft werden.



m Kreiszylinder in den Ecken eines regelmäßigen Polygons

Fig. 1

3. *m* Kreiszylinder in den Ecken eines regelmäßigen Polygons

Die Anordnung zweier dieser Kreiszylinder nebst im folgenden benutzten Längen- und Winkelbezeichnungen ist in der Fig. 1 gezeichnet worden. Die Zylinder sollen alle das gleiche Potential besitzen. Die Ladungsverteilung auf jedem der Zylinder sei gegeben durch

$$A_0 + A_1 \cos\varphi + A_2 \cos 2\varphi + \ldots$$

(Sinusglieder fallen wegen der Symmetrie — vgl. Fig. 1 — fort). Es handelt sich zunächst darum, $\ln d$ in eine Fouriersche Reihe nach ψ und φ zu expandieren. Diese Aufgabe wurde gelöst von H. L. Curtis.[1] Im Anhang sind aber zur Bequemlichkeit des Lesers die wichtigsten Formeln abgeleitet worden.

Es ist:

$$\left\{\begin{aligned} \ln d = \ln R_i &- \sum_{n=1}^{\infty}\left(\frac{a}{R_i}\right)^n \frac{1}{n}\cos\frac{n\pi}{2m}(m+2i)\cos n\varphi \\ &- \sum_{k=1}^{\infty}\left(\frac{a}{R_i}\right)^k \frac{1}{k}\cos\frac{k\pi}{2m}(m+2i)\cos k\psi \\ &\cdot\left\{1+\sum_{n=1}^{\infty}\frac{(k+n-1)!}{(k-1)!\,n!}\left(\frac{a}{R_i}\right)^n\cos\frac{n\pi}{2m}(m+2i)\cos n\varphi\right\} \\ &+ \sum_{k=1}^{\infty}\left(\frac{a}{R_i}\right)^k \frac{1}{k}\sin\frac{k\pi}{2m}(m+2i)\cos k\psi \\ &\cdot \sum_{n=1}^{\infty}\frac{(k+n-1)!}{(k-1)!\,n!}\left(\frac{a}{R_i}\right)^n\sin\frac{n\pi}{2m}(m+2i)\cdot\cos n\varphi). \end{aligned}\right. \tag{3}$$

Weiter gilt:

$$\ln d_1 = -\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n}\cos n(\varphi-\varphi_1). \tag{4}$$

Einsetzen der Werte (3) und (4) in (2) ergibt für die Harmonische A_n des Potentials unendlich viele Gleichungen mit unendlich vielen Unbekannten, die dadurch erhalten werden, daß man gleichartige Glieder (z. B. mit $\cos n\varphi$ multipliziert) zusammenfaßt und ihre Summe gleich Null setzt.

---

[1] H. L. Curtis, Sc. Papers Bureau Standards 16. S. 121. 1920.

Man muß noch beachten, daß die Laufzahl i im Ausdruck (3) von 1 bis $m-1$ läuft. Es entstehen die Gleichungen

$$\frac{P}{a\pi} = 2A_0\sum_{i=1}^{m-1}\ln R_i - \sum_{k=1}^{\infty}\frac{A_k}{k}x^k\alpha_k; \tag{5}$$

$$\left\{\begin{aligned} &0 = -\frac{A_n}{n} - 2\frac{A_0}{n}x^n\alpha_n - \sum_{k=1}^{\infty}\frac{A_k}{k}x^{k+n}\alpha_{k+n}\frac{(k+n-1)!}{(k-1)!\,n!}\\ &\left(x = \frac{a}{R}\right) \qquad\qquad\qquad \text{mit } n = 1, 2, 3\ldots \end{aligned}\right. \tag{6}$$

In den Gleichungen (5) und (6) bedeutet:

P das Potential der Zylinderoberflächen,

$$\alpha_n = \sum_{i=1}^{m-1}\frac{1}{2^n}\left(\sin\frac{\pi}{m}i\right)^{-n}\cos\frac{n\pi}{2m}(m+2i). \tag{7}$$

Die Größen α_{n+k}, α_k entstehen dadurch, daß man in (7) n bzw. durch $n+k$ und durch k ersetzt.

Die Gleichungen (6) bilden eine Matrix, aus der man die Verhältnisse

$$\frac{A_1}{A_0},\ \frac{A_2}{A_0},\ \frac{A_3}{A_0} \text{ usw.}$$

bestimmen kann. Wenn man sich auf die ersten vier Harmonische beschränkt lautet die in Rede stehende Matrix:

$$A_0:(-A_1):A_2:(-A_3):A_4 =$$

$$\left\|\begin{matrix} 2x\alpha_1 & 1+x^2\alpha_2 & x^3\alpha_3 & x^4\alpha_4 & x^5\alpha_5\\ x^2\alpha_2 & x^3\alpha_3 & \frac{1}{2}+\frac{3}{2}x^4\alpha_4 & 2x^5\alpha_5 & \frac{5}{2}x^6\alpha_6\\ \frac{2}{3}x^3\alpha_3 & x^4\alpha_4 & 2x^5\alpha_5 & \frac{1}{3}+\frac{10}{3}x^6\alpha_6 & 5x^7\alpha_7\\ \frac{x^4}{2}\alpha_4 & x^5\alpha_5 & \frac{5}{2}x^6\alpha_6 & 5x^7\alpha_7 & \frac{1}{4}+\frac{35}{4}x^8\alpha_8 \end{matrix}\right\|. \tag{8}$$

Hieraus ergibt sich:

$$\left\{\begin{aligned} -\frac{A_1}{A_0} &= 2x\alpha_1 - 2x^3\alpha_1\alpha_2 + x^5(2\alpha_1\alpha_2^2 - 2\alpha_2\alpha_3)\\ &\qquad + x^7(4\alpha_1\alpha_3^2 - 2\alpha_3\alpha_4 - 2\alpha_1\alpha_2^3 + 2\alpha_2^2\alpha_3) + \cdots\\ \frac{A_2}{A_0} &= -2x^2\alpha_2 + 4x^4\alpha_1\alpha_3 + x^6(6\alpha_2\alpha_4 - 4\alpha_1\alpha_2\alpha_3)\\ &\qquad + x^8(8\alpha_3\alpha_5 - 4\alpha_2\alpha_3^2 - 12\alpha_1\alpha_3\alpha_4 + 4\alpha_1\alpha_2^2\alpha_3) + \cdots\\ -\frac{A_3}{A_0} &= 2x^3\alpha_3 - 6x^5\alpha_1\alpha_4 + x^7(6\alpha_1\alpha_2\alpha_4 - 12\alpha_2\alpha_5) + \cdots\\ \frac{A_4}{A_0} &= 2x^4\alpha_4 - 8x^6\alpha_1\alpha_5 + x^8(8\alpha_1\alpha_2\alpha_5 - 20\alpha_2\alpha_6) + \cdots \end{aligned}\right. \tag{9}$$

Zur numerischen Auswertung der Gleichung (9) ist es notwendig, für jeden einzelnen Fall aus (7) die α_n zu berechnen. Man erhält ($m = 2$ bedeutet 2 Zylinder usw.):

m	α_1	α_2	α_3	α_4	α_5
2	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	$-\frac{1}{8}$	$\frac{1}{16}$	$-\frac{1}{32}$
3	-1	$\frac{1}{3}$	0	$-\frac{1}{9}$	$\frac{1}{9}$
4	$-\frac{3}{2}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{8}$	$-\frac{7}{16}$	$\frac{7}{32}$
6	$-\frac{5}{2}$	$-\frac{5}{12}$	$\frac{15}{8}$	$-\frac{151}{144}$	$-\frac{265}{288}$

Für den Fall zweier Kreiszylinder ($m = 2$) wurde die Dirichletsche Aufgabe gelöst von F. J. W. Whipple.[1] In der untenstehenden Tabelle sind die aus (9) erhaltenen Ladungswerte für verschiedene x mit den von Whipple exakt ermittelten verglichen worden. Hierbei bedeutet P die Ladung der voneinander am entferntesten gelegenen, Q die Ladung der einander am nächsten gelegenen Zylinderpunkte; P_w und Q_w sind die entsprechenden Werte Whipples. Die mittlere Ladung der Zylinder ist hierbei als Einheit benutzt. Wie man sieht, weicht die obige Näherung (9) im ungünstigsten Fall der sich berührenden Zylinder ($x = 1$) um etwa 6 Proz. vom exakten Ladungswerte ab. Bei dem für Wechselstromaufgaben wichtigen quadratischen Mittelwert der Ladung ist die Abweichung viel geringer.

$\frac{x}{2}$	,0437	,0875	,132	,176	,223	,270	,320	,377	,453	,500
P	1,084	1,160	1,229	1,295	1,358	1,414	1,471	1,515	1,535	1,499
P_w	1,084	1,160	1,229	1,291	1,347	1,401	1,449	1,494	1,545	$\pi/2$
Q	,909	,810	,703	,593	,472	,354	,238	,019	$-$,005	$-$,063
Q_w	,909	,810	,703	,585	,466	,336	,205	,081	,002	,000

Die *Konvergenz* der Reihen (9) steht für jedes x von vornherein fest, da ja die Ladung und also auch ihre harmonische Komponenten stets (für jedes x) endlich sind. Es zeigt sich aber, daß bei steigendem m die x-Werte, für die aus den an-

---

[1] F. J. W. Whipple, Proc. Roy. Soc. A. **96**. S. 469. 1920.

geschriebenen Gliedern von (9) die Ladung noch mit ausreichender Genauigkeit berechnet werden kann, immer kleiner werden. So zwar, daß z. B. für $m = 6$ die angeschriebenen Glieder (9) noch genügen bis etwa $x = 0{,}5\,x_0$, bei $m = 4$ noch bis $x = 0{,}8\,x_0$ mit x_0 der x-Wert bei berührenden Zylindern. Als zweiten Grenzfall wollen wir unendlich viele Zylinder in einer Ebene betrachten. Hier wird x unendlich klein, die α_n dagegen unendlich groß. Ihr Produkt bleibt aber endlich, z. B.

$$\lim_{m \to \infty} x^n \alpha_n = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{a^n}{\left(2\,R \sin \frac{\pi}{m}\, i\right)^n} \cos n\,\frac{\pi}{2}$$

oder

$$\lim_{m \to \infty} x^n \alpha_n = y^n \beta_n \,.$$

wo

$$y = \frac{a}{c}$$

(c Achsenabstand zweier Nachbarzylinder)

und

$$\beta_{2n} = (-1)^n B_n \frac{(2\,\pi)^{2n}}{(2\,n)!} \tag{7a}$$

mit B_n die Bernoullischen Zahlen:

$$B_1 = \tfrac{1}{6}\,, \quad B_2 = \tfrac{1}{30} \text{ usw.}$$

Sämtliche β mit ungeradem Index fallen also fort. Die Formeln (9) sind auch im vorliegenden Fall zu benutzen wenn man statt x liest y und statt α_k jetzt β_k. Das Fortfallen der ungeraden β bedeutet somit das Fortfallen aller ungerader Harmonischen, wie ja auch aus der Symmetrie der entstandenen Anordnung sofort einleuchtet. Die Gleichung (9) ist aber im vorliegenden Fall nur bis etwa $y = 0{,}25$ nützlich. Es zeigt sich, daß man eine für viel größere y (bis zur Berührung $y = 0{,}5$) ausreichende Näherung erhält mit den Formeln:

$$\frac{A_2}{A_0} = -\frac{2\,y^2 \beta_2}{1 + 8\,y^4 \beta_4}\,; \qquad \frac{A_4}{A_0} = \frac{2\,y^4 \beta_4}{1 + 8\,y^4 \beta_4}\,,$$

die sofort aus der Matrix (8) hervorgehen. Ich möchte erwähnen, daß die im vorliegenden Fall entstehende Matrix (8) mit derjenigen von S. Butterworth¹) identisch ist, sobald man in der zuletzt genannten zum Fall sehr hoher Frequenz übergeht.

---

1) S. Butterworth, Proc. Roy. Soc. A. 107. S. 696. 1925.

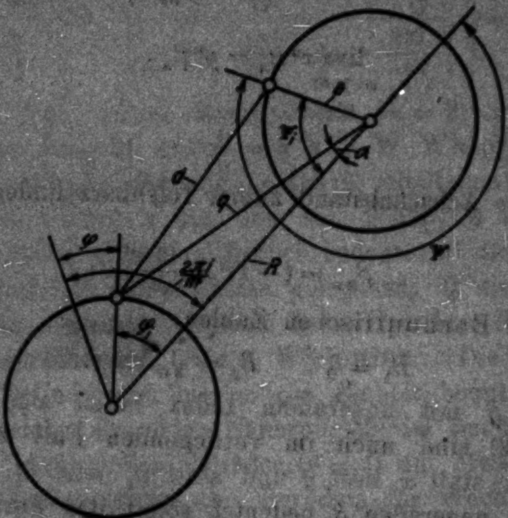
4. *m* Kreiszylinder in den Ecken eines regelmäßigen Polygons und ein Kreiszylinder im Polygonszentrum

Wir werden bei der Behandlung dieser Aufgabe zwei Voraussetzungen machen:

a) die *mittlere* Ladung aller Zylinder ist die gleiche,

b) der Durchmesser aller Zylinder ist gleich.

Sie sind nicht etwa notwendig, sondern nur einer Anwendung, die von der vorliegenden Lösung gemacht werden wird, angepaßt. Wie die Formeln umzuändern sind, wenn



m Kreiszylinder in den Ecken eines regelmäßigen Polygons und ein Kreiszylinder im Polygonszentrum

Fig. 2

keine der Voraussetzungen *a*, *b* erfüllt ist, ergibt sich im übrigen in einfacher Weise aus der Betrachtung ihres Aufbaus.

Grundlegend ist wieder die Fourierexpansion des Ausdrucks $\ln d$. Man hat hierbei den Fall, daß d sich auf zwei äußere Zylinder (kurz: Umfangszylinder) bezieht, zu unterscheiden vom Fall, daß d zwischen einem Umfangszylinder und dem Zentrumszylinder gemessen ist. Im ersteren Fall erhält man für $\ln d$ die Gleichung (3) im letzteren Fall dagegen (Fig. 2; Anhang)

$$(10)\quad \left\{\begin{aligned} \ln d = \ln R &- \sum_{n=1}^{\infty} \frac{x^n}{n} \cos n \frac{2\pi i}{m} \cos n\varphi \\ &- \sum_{k=1}^{\infty} \frac{x^k}{k} (-1)^k \cos k\psi \left\{1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(n+k-1)!}{(k-1)!\,n!} \right. \\ &\left. \cdot\, x^n \cos n \frac{2\pi i}{m} \cos n\varphi \right\}; \left(x = \frac{a}{R}\right). \end{aligned}\right.$$

Für die Ladung setzen wir an:
auf den Umfangszylindern:

$$A_0 + \sum_{n=1}^{\infty} B_n \cos n\psi,$$

auf dem Zentrumszylinder:

$$A_0 + \sum_{l=1}^{\infty} A_{lm} \cos l m \varphi\,.$$

Es ist nämlich aus der Symmetrie der Anordnung klar, daß auf dem Zentrumszylinder nur Ladungsharmonische mit dem Index $l m$, ($l = 1, 2, 3 \ldots$), wo m die Anzahl der Umfangszylinder bedeutet, auftreten werden.

Man muß im vorliegenden Fall, da es sich um zwei verschieden gelagerte Zylinderarten (Umfangs- bzw. Zentrumszylinder) handelt, die Integralgleichung (2) zweimal anwenden.

Die Anwendung auf den Zentrumszylinder ergibt:

$$\frac{P}{a\pi} = 2 m A_0 \ln R - m \sum_{k=1}^{\infty} B_k \frac{x^k}{k} (-1)^k;$$

$$(11)\quad \left\{\begin{aligned} 0 = -\frac{A_{lm}}{l m} - 2 A_0 \frac{x^{lm}}{l} - m \sum_{k=1}^{\infty} \frac{x^{lm+k}}{k} (-1)^k B_k \\ \cdot \frac{(lm+k-1)!}{(k-1)!\,(lm)!} \quad \text{mit } l = 1, 2, 3 \ldots \end{aligned}\right.$$

Hierbei bedeutet P das Potential des Zentrumszylinders. Auf einen Umfangszylinder angewandt ergibt die Gleichung (2):

$$\frac{Q}{\pi a} = 2 A_0 \ln R - \sum_{l=1}^{\infty} \frac{x^{lm}}{l m} A_{lm} + 2 A_0 \gamma - \sum_{k=1}^{\infty} \frac{B_k}{k} x^k \alpha_k;$$

$$(12)\quad \begin{cases} 0 = -\dfrac{B_n}{n} - \displaystyle\sum_{l=1}^{\infty} \dfrac{x^{n+lm}}{n} (-1)^n A_{lm} \dfrac{(lm+n-1)!}{(n-1)!(lm)!} \\ \qquad - 2\dfrac{A_0}{n} x^n \left(\alpha_n + (-1)^n\right) - \displaystyle\sum_{k=1}^{\infty} \dfrac{B_k}{k} x^{k+n} \alpha_{n+k} \dfrac{(n+k-1)!}{(k-1)!\,n!} \end{cases}$$

mit $n = 1, 2, 3 \ldots$

Q das Potential des Umfangszylinders und

$$\gamma = \sum_{i=1}^{m-1} \ln\left(2 R \sin \frac{i\pi}{m}\right),$$

während α_n sich aus Gleichung (7) ergibt.

Ein einfacher Weg zur Lösung liegt hier darin, daß man die Größen A_{lm} aus (11) und (12) eliminiert. Es entstehen die Gleichungen:

$$(13)\quad \begin{cases} 0 = A_0 \Big\{ -2\dfrac{x^n}{n}\alpha_n - 2\dfrac{x^n}{n}(-1)^n + 2\displaystyle\sum_{l=1}^{\infty} \dfrac{m\,x^{2lm+n}}{n} (-1)^n \\ \quad \cdot \dfrac{(lm+n-1)!}{(n-1)!\,(lm)!} \Big\} - \dfrac{B_n}{n} - \displaystyle\sum_{k=1}^{\infty} \dfrac{B_k}{k} x^k \Big\{ x^n \alpha_{n+k} \dfrac{(k+n-1)!}{(k-1)!\,n!} \\ \quad - m \displaystyle\sum_{l=1}^{\infty} \dfrac{x^{2lm+n}}{n} (-1)^{k+n} \dfrac{(lm+k-1)}{(k-1)!\,(lm-1)!} \cdot \dfrac{(lm+n-1)!}{(n-1)!\,(lm)!} \Big\}; \end{cases}$$

mit
$n = 1, 2, 3 \ldots$

Aus den Gleichungen (13) lassen sich wieder, genau wie im Abschnitt (III), die Verhältnisse B_1/A_0 B_2/A_0 usw. bestimmen, worauf A_m/A_0 usw. aus der Gleichung (11) folgen. Man kann die erwähnten Verhältnisse wieder in Reihen nach Potenzen von x entwickeln. Begnügt man sich hierbei etwa mit der $p$ten Potenz von x und ist

$$2m \geqq p,$$

so ergibt sich aus (13), daß nur die Koeffizienten von A_0 gegenüber denen der Matrix (8) abgeändert sind. Die der Matrix (8) entsprechende Matrix lautet daher in dieser Näherung:

$$A_0:(-B_1):B_2:(-B_3):B_4=$$

$$(14)\quad \left\| \begin{array}{ccccc} 2x\beta_1 & 1+x^2\alpha_2 & x^3\alpha_3 & x^4\alpha_4 & x^5\alpha_5 \\ x^2\beta_2 & x^3\alpha_3 & \frac{1}{2}+\frac{3}{2}x^4\alpha_4 & 2x^5\alpha_5 & \frac{5}{2}x^6\alpha_6 \\ \frac{2}{3}x^3\beta_3 & x^4\alpha_4 & 2x^5\alpha_5 & \frac{1}{3}+\frac{10}{3}x^6\alpha_6 & 5x^7\alpha_7 \\ \frac{x^4}{2}\beta_4 & x^5\alpha_5 & \frac{5}{2}x^6\alpha_6 & 5x^7\alpha_7 & \frac{1}{4}+\frac{35}{4}x^8\alpha_8 \end{array} \right\|$$

mit $\beta_n=\alpha_n+(-1)^n$ und α_n gegeben durch (7).

Man erhält aus (14):

$$(15)\quad \begin{cases} -\frac{B_1}{A_0}=2x\beta_1-2x^3\alpha_2\beta_1+x^5(2\alpha_2^2\beta_1-2\alpha_3\beta_2) \\ \qquad +x^7(4\alpha_2^3\beta_1-2\beta_3\alpha_4+2\alpha_2\alpha_3\beta_2-2\alpha_3^2\beta_1)+\dots \\ \frac{B_2}{A_0}=-2x^2\beta_2+4x^4\alpha_3\beta_1+x^6(6\alpha_4\beta_2-4\alpha_2\alpha_3\beta_1)+\dots \\ -\frac{B_3}{A_0}=2x^3\beta_3-6x^5\beta_1\alpha_4+\dots \\ \frac{B_4}{A_0}=2x^4\beta_4+\dots \end{cases}$$

Die Ausrechnung ergibt, daß man etwa bei $m=6$ aus (15) die ersten vier Harmonische in genügender Näherung erhält bis etwa $x=0{,}25$, d. h. also, wenn der Achsenabstand zweier Nachbarzylinder gleich dem doppelten Zylinderdurchmesser ist.

5. *m* Kreiszylinder in den Ecken eines regelmäßigen Polygons und ein Kreiszylinder, der das Polygon zentrisch umhüllt.[1]

Der Ausdruck für $\ln d$ fällt im vorliegenden Fall verschieden aus, je nachdem man den umhüllenden Zylinder und einen Polygonzylinder oder aber zwei Polygonzylinder ins Auge faßt. Für den zuletzt genannten Fall gilt wieder der Ausdruck (3). Im ersteren Fall dagegen erhält man (Fig. 3, Anhang):

$$(16)\quad \begin{cases} \ln d=\ln b-\sum\limits_{k=1}^{\infty}\left(\frac{R}{b}\right)^k\frac{1}{k}\cos k\,i\,\frac{2\pi}{m}\cos k\,\psi \\ \qquad \left\{1+\sum\limits_{n=1}^{k}\frac{k!}{(k-n)!\,n!}\left(\frac{a}{R}\right)^n\cos n\,\varphi\right\}. \end{cases}$$

---

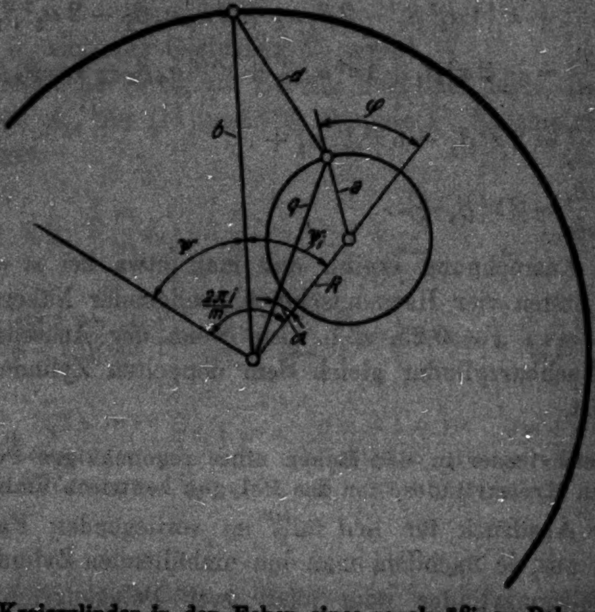
[1] Diese Aufgabe wurde von **V. Fock** (a. a. O.) in hoher Näherung gelöst für den Fall *berührender* Polygonzylinder.

Wir setzen für die Ladung an:
Auf dem umhüllenden Zylinder:

$$B_0 + \sum_{l=1}^{\infty} B_{lm} \cos l\, m\, \psi,$$

auf einem Polygonzylinder:

$$A_0 + \sum_{n=1}^{\infty} A_n \cos n\, \varphi,$$



m Kreiszylinder in den Ecken eines regelmäßigen Polygons und ein Kreiszylinder, der das Polygon zentrisch umhüllt

Fig. 3

denn es ist wieder aus der Symmetrie der Fig. 3 ersichtlich, daß auf dem äußeren Zylinder nur die Harmonische $B_m \cos m\psi$, $B_{2m} \cos 2m\psi$ usw. auftreten können.

Die Anwendung der Integralgleichung (2) auf den umhüllenden Zylinder ergibt:

$\frac{P}{2\pi} = m\, a\, A_0 \ln b$ (P = Potential des äußeren Zylinders).

$$(17)\quad \begin{cases} 0 = -b\dfrac{B_{lm}}{lm} - m\,a\left(\dfrac{R}{b}\right)^{lm}\dfrac{1}{lm}\cdot \\ \cdot\left\{2A_0 + \displaystyle\sum_{n=1}^{lm}\dfrac{(lm)!}{(lm-n)!\,n!}\left(\dfrac{a}{R}\right)^{n}A_n\right\}; \quad l = 1, 2, 3\ldots \end{cases}$$

Durch Anwendung der Gleichung (2) auf einen Polygonzylinder erhält man:

$$(18)\quad \begin{cases} \dfrac{Q}{\pi} = 2\,b\,B_0\ln b - b\displaystyle\sum_{l=1}^{\infty}\left(\dfrac{R}{b}\right)^{lm}\dfrac{B_{lm}}{lm} + 2\,a\,A_0\,\gamma \\ \qquad - a\displaystyle\sum_{k=1}^{\infty}\dfrac{A_k}{k}\left(\dfrac{a}{R}\right)^{k}\cdot\alpha_k; \end{cases}$$

$$(19)\quad \begin{cases} 0 = -\dfrac{A_n}{n}a - b\displaystyle\sum_{l=1}^{\infty}\left(\dfrac{R}{b}\right)^{lm}\dfrac{B_{lm}}{lm}\dfrac{(lm)!}{(lm-n)!\,n!}\left(\dfrac{a}{R}\right)^{n} \\ \quad -2\,a\dfrac{A_0}{n}\left(\dfrac{a}{R}\right)^{n}\alpha_n - a\displaystyle\sum_{k=1}^{\infty}\dfrac{A_n}{n}\left(\dfrac{a}{R}\right)^{k+n}\alpha_{n+k}\dfrac{(n+k-1)!}{(k-1)!\,n!}; \\ \qquad n = 1, 2, 3\ldots, \end{cases}$$

mit Q das Potential eines Polygonzylinders und

$$\gamma = \sum_{i=1}^{m-1}\ln\left(2R\sin\frac{\pi}{m}i\right),$$

während α_n aus Gleichung (7) folgt.

Durch Eliminieren von B_{lm} aus (17) und (19) entstehen die Gleichungen:

$$(20)\quad \begin{cases} 0 = 2\dfrac{A_0}{n}\left(\dfrac{a}{R}\right)^{n}\alpha_n + \dfrac{A_n}{n} \\ \quad -\displaystyle\sum_{l=1}^{\infty}\left(\dfrac{R}{b}\right)^{2lm}\left\{2A_0 + \displaystyle\sum_{k=1}^{lm}\dfrac{(lm)!}{(lm-k)!\,k!}\left(\dfrac{a}{R}\right)^{k}A_k\right\}\dfrac{(lm)!}{l(lm-n)!\,n!}\left(\dfrac{a}{R}\right)^{n} \\ \quad +\displaystyle\sum_{k=1}^{\infty}\dfrac{A_n}{n}\left(\dfrac{a}{R}\right)^{k+n}\dfrac{(n+k-1)!}{(k-1)!\,n!}\alpha_{n+k}; \\ \qquad n = 1, 2, 3\ldots, \end{cases}$$

aus denen man wieder sofort die Verhältnisse A_1/A_0, A_2/A_0 usw. berechnen kann. Die Verhältnisse B_m/B_0, B_{2m}/B_0 usw. erhält man darauf aus (17) in Verbindung mit (18).

Ist etwa

$$\frac{R}{b} \leqq \frac{a}{R} = x,$$

und bricht man bei der Potenzreihenentwicklung der Größen A_n/A_0 nach x mit der $p$ten Potenz ab, während weiterhin

$$2\,m \geqq p$$

ist, so ist die aus (20) entstehende Matrix mit (8) in dieser Näherung *gleichlautend* und die Verhältnisse gehen aus (9) hervor. In dieser Näherung hat der umhüllende Zylinder auf die Ladungsverteilung der Polygonzylinder gemessen an ihrer mittleren Ladung *überhaupt keinen Einfluß*. Wegen der numerischen Brauchbarkeit der Gleichung (9) gilt auch in diesem Falle das bereits früher Gesagte.

6. Unendlich viele Kreiszylinder in zwei parallelen Ebenen

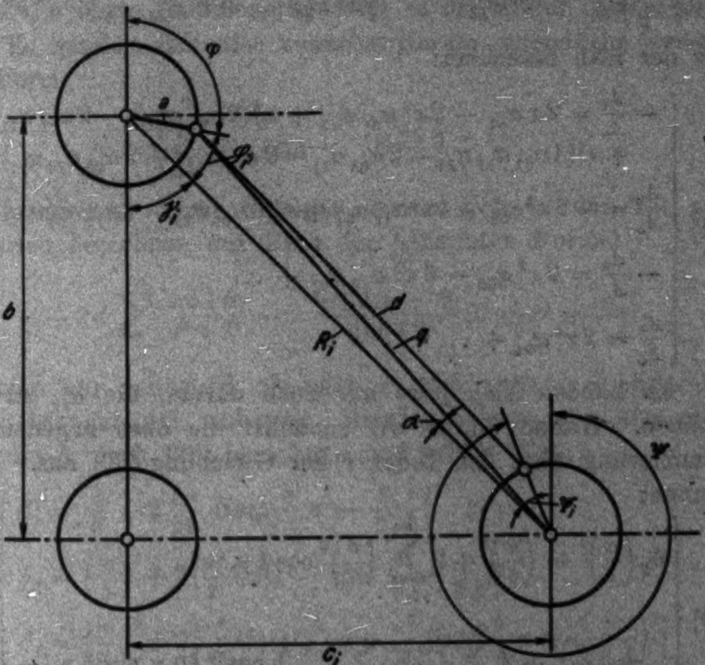
Auch in diesem Fall muß man den Ausdruck ln d einmal für zwei Zylinder derselben Ebene, das andere Mal für zwei zu verschiedenen Ebenen gehörigen Zylinder bilden. Im ersteren Fall ist der Ausdruck bereits aus Abschnitt III bekannt (zweiter Grenzfall). Im letzteren Fall ergibt sich (Fig. 4, Anhang):

$$(21)\quad \left\{\begin{aligned} \ln d = {} & \ln R_i - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \left(\frac{a}{R_i}\right)^n \cos n\,\gamma_i \cos n\,\varphi \\ & - \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k} \left(\frac{a}{R_i}\right)^k \cos k\,\psi \left\{ \cos k\,\gamma_i + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(k+n-1)!}{(k-1)!\,n!} \right. \\ & \left. \cdot \left(\frac{a}{R_i}\right)^n (-1)^n \cos (k+n)\,\gamma_i \cos n\,\varphi \right\}. \end{aligned}\right.$$

Wir setzen voraus, daß die Ladungen der Zylinder in den beiden Ebenen *entgegengesetzt* gleich sind. Dann erhält man durch Anwendung der Gleichung (2) auf einen der Zylinder:

$$\frac{P}{\pi a} = -\,2\,A_0 \ln R_i + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \left(\frac{a}{R_i}\right)^n \cos n\,\gamma_i\,A_n + \frac{P_1}{\pi a}.$$

$$
(22)\quad \left\{\begin{aligned}
0 = &-\frac{A_n}{n} + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{A_k}{k}\left(\frac{a}{R_i}\right)^{k+n} \frac{(k+n-1)!}{(k-1)!\,n!}(-1)^n \cos(k+n)\gamma_i \\
&+ 2A_0 \frac{(-1)^n}{n}\left(\frac{a}{R_i}\right)^n \cos n\gamma_i - \frac{2A_0}{n}\left(\frac{a}{c}\right)^n \beta_n - \sum_{k=1}^{\infty} \frac{A_k}{k}\left(\frac{a}{c}\right)^{k+n} \\
&\cdot \beta_{k+n} \frac{(k+n-1)!}{(k-1)!\,n!} \quad \text{mit } n = 1,\ 2,\ 3\ldots \\
&\qquad (c = \text{Achsenabstand zweier Nachbarzylinder}).
\end{aligned}\right.
$$



Unendlich viele Kreiszylinder in zwei parallelen Ebenen

Fig. 4

Hierbei ist P das Potential des betreffenden Leiters, β_n gegeben durch Gleichung (7a), P_1 durch Gl. (5), während nachträglich noch über den Index i summiert werden muß. Um sämtliche Leiter der zweiten Ebene in Betracht zu ziehen, ist diese Summe zu erstrecken von 1 bis ∞, das Ergebnis zu verdoppeln und hierzu noch das Resultat für $i = 0$ zu addieren.

Hat man dies ausgeführt, so lassen sich die Verhältnisse aus (22) wieder genähert berechnen. Man erhält eine Matrix:

$$\left(x = \frac{a}{c}, \text{ vgl. Fig. 4}\right).$$

$$A_0 : (-A_1) : A_2 : (-A_3) : A_4 =$$

$$(23)\quad \left\| \begin{array}{ccccc} 2x\alpha_{01} & 1 + x^2\alpha_{11} & x^3\alpha_{21} & x^4\alpha_{31} & x^5\alpha_{41} \\ x^2\alpha_{02} & x^3\alpha_{12} & \frac{1}{2} + \frac{3}{2}x^4\alpha_{22} & 2x^5\alpha_{32} & \frac{5}{2}x^6\alpha_{42} \\ \frac{2}{3}x^3\alpha_{03} & x^4\alpha_{13} & 2x^5\alpha_{23} & \frac{1}{3} + \frac{10}{3}x^6\alpha_{33} & 5x^7\alpha_{43} \\ \frac{x^4}{2}\alpha_{04} & x^5\alpha_{14} & \frac{5}{2}x^6\alpha_{24} & 5x^7\alpha_{34} & \frac{1}{4} + \frac{35}{4}x^8\alpha_{44} \end{array} \right\|$$

aus der man berechnet:

$$(24)\quad \left\{ \begin{aligned} -\frac{A_1}{A_0} &= 2x\alpha_{01} - 2x^3\alpha_{01}\alpha_{11} + x^5(2\alpha_{01}\alpha_{11}^2 - 2\alpha_{02}\alpha_{21}) \\ &\quad + x^7(4\alpha_{01}\alpha_{12}\alpha_{21} - 2\alpha_{02}\alpha_{31} - 2\alpha_{01}\alpha_{11}^3 + 2\alpha_{02}\alpha_{21}\alpha_{11}) + \dots \\ \frac{A_2}{A_0} &= -2x^2\alpha_{02} + 4x^4\alpha_{12}\alpha_{01} + x^6(6\alpha_{02}\alpha_{22} - 4\alpha_{12}\alpha_{01}\alpha_{11}) + \dots \\ -\frac{A_3}{A_0} &= 2x^3\alpha_{03} - 6x^5\alpha_{13}\alpha_{01} + \dots \\ \frac{A_4}{A_0} &= 2x^4\alpha_{04} + \dots \end{aligned} \right.$$

Es handelt sich jetzt nur noch darum, die α_{ik} zu berechnen. Hierzu führen wir zunächst die oben angedeutete Summierung über den Index i der Gleichung (22) aus. Wir nennen:

$$(25)\quad \left\{ \begin{aligned} \delta_k\left(\frac{a}{c}\right)^k &= \left(\frac{a}{b}\right)^k + 2\sum_{i=1}^{\infty}\left(\frac{a}{R_i}\right)^k \cos k\gamma_i \\ &= \left(\frac{a}{b}\right)^k + 2\sum_{i=1}^{\infty}\left(\frac{a}{R_i}\right)^k \sum_m \binom{k}{2m} \cos^{k-2m}\gamma_i \sin^{2m}\gamma_i (-1)^m, \end{aligned} \right.$$

wobei die zuletzt angeschriebene Summe bei geradem k zu nehmen ist von 0 bis $k/2$ und bei ungeradem k von 0 bis $2m = k - 1$. Aus der Fig. 4 ergibt sich:

$$\left(\frac{a}{R_i}\right)^k = \left(\frac{a}{c}\right)^k \left(\frac{1}{i}\right)^k \sin^k\gamma_i;$$

$$\sin^{2k}\gamma_i = (1 + \cot^2\gamma_i)^{-k} = \left(1 + \left(\frac{b}{ic}\right)^2\right)^{-k},$$

und

$$\sin^k\gamma_i \cos^{k-2m}\gamma_i \sin^{2m}\gamma_i = \sin^{2k}\gamma_i \cot^{k-2m}\gamma_i.$$

Wenn man noch beachtet, daß es zulässig ist, in (25) die Summierungsfolge über m und i zu vertauschen, und sodann für $\cot\gamma_i$ seinen aus Fig. 4 folgenden Wert $b/i\,c$ einsetzt, entsteht:

$$
(26)\quad \left\{ \begin{aligned} \delta_k\left(\frac{a}{c}\right)^k &= \left(\frac{a}{b}\right)^k + 2\left(\frac{a}{c}\right)^k \sum_m (-1)^m \binom{k}{2m} \left(\frac{b}{c}\right)^{k-2m} \\ &\quad \cdot \sum_{i=1}^{\infty} i^{2m-2k} \left(\frac{i^2}{i^2 + \left(\frac{b}{c}\right)^2} \right)^k, \end{aligned} \right.
$$

wobei die obere Summengrenze für m die früher angegebene ist. Es handelt sich also zunächst darum, unendliche Reihen der Form:

$$
\sum_{i=1}^{\infty} \frac{i^{2p}}{(i^2 + d^2)^q}; \quad (p \leqq q - 1)
$$

zu summieren. Diese Summen lassen sich in der Tat geschlossen berechnen mit Hilfe der bekannten Formel¹):

$$
\frac{1}{d} + 2d \sum_{i=1}^{\infty} \frac{\cos i\,\Theta}{d^2 + i^2} = \pi\,\frac{\mathfrak{Cof}\; d(\pi - \Theta)}{\mathfrak{Sin}\; d\pi} \; (0 \leqq \Theta \leqq 2\pi),
$$

die man nur genügend oft nach Θ und nach d zu differenzieren braucht (vgl. Anhang). Hierdurch kann man also einfach die δ_k nach (26) berechnen und erhält z. B.:

$$
(27)\quad \left\{ \begin{aligned} \delta_1 &= \frac{c}{b} + 2\left\{\frac{\pi}{2}\,\mathfrak{Cotg}\,\frac{b}{c}\,\pi - \frac{1}{2}\,\frac{c}{b}\right\} \\ \delta_2 &= \left(\frac{c}{b}\right)^2 + 2\left\{\frac{\pi^2}{2}\,\mathfrak{Cotg}^2\,\frac{b}{c}\,\pi - \frac{\pi^2}{2} - \frac{c^2}{2\,b^2}\right\} \\ \delta_3 &= \left(\frac{c}{b}\right)^3 + 2\left\{\frac{\pi^3}{2}\,\mathfrak{Cotg}^3\,\frac{b}{c}\,\pi - \frac{\pi^3}{2}\,\mathfrak{Cotg}\,\frac{b}{c}\,\pi - \frac{1}{2}\left(\frac{c}{b}\right)^3\right\} \\ &\text{usw.} \end{aligned} \right.
$$

Es ergibt sich, daß für $c/b \rightarrow 0$ (unendlicher Abstand der parallelen Ebenen) alle δ verschwinden. Die Koeffizienten der Matrix (23) folgen nun aus folgendem Schema:

$$
\begin{array}{ccccc}
\alpha_{01} & \alpha_{11} & \alpha_{21} & \alpha_{31} & \alpha_{41} \\
\alpha_{02} & \alpha_{12} & \alpha_{22} & \alpha_{32} & \alpha_{42} \\
\alpha_{03} & \alpha_{13} & \alpha_{23} & \alpha_{33} & \alpha_{43} \\
\alpha_{04} & \alpha_{14} & \alpha_{24} & \alpha_{34} & \alpha_{44}
\end{array}
$$

---

1) T. J. I'A. Bromwich, Infinite Series, S. 257.

ist gleichbedeutend mit:

$$\begin{array}{ccccc} \delta_1 & \beta_2+\delta_2 & \delta_3 & \beta_4+\delta_4 & \delta_5 \\ \beta_2-\delta_2 & -\delta_3 & \beta_4-\delta_4 & -\delta_5 & \beta_6-\delta_6 \\ \delta_3 & \beta_4+\delta_4 & \delta_5 & \beta_6+\delta_6 & \delta_7 \\ \beta_4-\delta_4 & -\delta_5 & \beta_6-\delta_6 & -\delta_7 & \beta_8-\delta_8 \end{array}$$

wobei die β durch (7a), die δ durch (26) und (27) gegeben sind. Mit Hilfe der Formel (24) kann man nun für kleine x (brauchbar bis etwa $x = \frac{1}{4}$, d. h. Achsenabstand zweier Nachbarzylinder gleich doppeltem Zylinderdurchmesser) die Ladungsharmonische ausrechnen für beliebigen Abstand der Parallelebenen. Für unendlich großen Abstand dieser Ebenen bleiben, nach dem, was oben über die δ_k gesagt wurde, nur die geraden Ladungsharmonische übrig, wie in diesem Fall aus der Symmetrie hervorgeht.

Nach Abschluß dieser Note wurde gefunden, daß man die behandelten Probleme durch eine kleine Änderung des oben angegebenen Verfahrens mit Hilfe der Integralgleichung erster Art *exakt* lösen kann. Die diesbezüglichen Rechnungen werde ich an anderer Stelle mitteilen.

Anhang

Die Ableitung der Formel (3) lautet kurz folgendermaßen: Es ist

$$d^2 = q^2 + a^2 - 2\,a\,q\cos(\psi_i - \alpha)$$
$$= q^2\left(1 + \left(\frac{a}{q}\right)^2 - 2\,a/q\cos(\psi_i - \alpha)\right).$$

Indem man links und rechts logarithmiert und den Logarithmus rechts expandiert, entsteht:

$$\ln d = \ln q - \sum_{k=1}^{\infty}\left(\frac{a}{q}\right)^k \frac{1}{k}\cos k(\psi_i - \alpha).$$

Aus der Fig. 1 ergibt sich aber:

$$\psi_i = \psi - \frac{\pi}{2\,m}(m + 2\,i).$$

Wir werden alle Glieder, die $\sin k\psi$ enthalten, weglassen dürfen, da diese später bei der Integration herausfallen.

Dann ist:

$$\ln d = \ln q - \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\cos k\psi}{k} \left(\frac{a}{q}\right)^k \left\{\cos k\alpha \cos \frac{k\pi}{2m}(m+2i) - \sin k\alpha \sin \frac{k\pi}{2m}(m+2i)\right\} + \text{Sinusglieder in } \psi.$$

Nun gilt (Fig. 1):

$$q \cos \alpha = R_i - a \cos \varphi_i,$$
$$q \sin \alpha = \alpha \sin \varphi_i.$$

Somit:

$$(\cos \alpha + j \sin \alpha)\frac{1}{q} = \frac{1}{q^2}(R_i + j a \sin \varphi_i - a \cos \varphi_i)$$
$$= \frac{1}{q^2}\left(R_i - a e^{-j\varphi_i}\right); \quad (j = \sqrt{-1})$$

und

$$q^2 = R_i^2 + a^2 - 2 R_i a \cos \varphi_i = R_i^2\left\{1 + \left(\frac{a}{R_i}\right)^2 - \frac{a}{R_i}\left(e^{j\varphi_i} + e^{-j\varphi_i}\right)\right\},$$

woraus mit Hilfe des Moivreschen Satzes folgt:

$$\frac{\cos k\alpha + j \sin k\alpha}{q^k} = \frac{1}{R_i^k}\left(1 - \frac{a}{R_i} e^{j\varphi_i}\right)^{-k}.$$

Durch Expansion nach dem Binonium entstehen die Formeln:

$$\frac{\cos k\alpha}{q^k} = \frac{1}{R_i^k}\left\{1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(n+k-1)!}{(k-1)!\,n!}\left(\frac{a}{R_i}\right)^n \cos n\varphi_i\right\},$$

$$\frac{\sin k\alpha}{q^k} = \frac{1}{R_i^k}\sum_{n=1}^{\infty} \frac{(n+k-1)!}{(k-1)!\,n!}\left(\frac{a}{R_i}\right)^n \sin n\varphi_i.$$

Aus Fig. 1 folgt:

$$\varphi_i = \frac{\pi}{2m}(m+2i) - \varphi.$$

Man erhält also schließlich:

$$\ln d = \ln q - \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\cos k\psi}{k}\left(\frac{a}{R_i}\right)^k \left\{\cos \frac{k\pi}{2m}(m+2i) + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(n+k-1)!}{(k-1)!\,n!}\left(\cos \frac{\pi k}{2m}(m+2i) \cos \frac{\pi n}{2m}(m+2i) - \sin \frac{\pi k}{2m}(m+2i) \sin \frac{\pi n}{2m}(m+2i)\right)\left(\frac{a}{R_i}\right)^n \cos n\varphi\right\}.$$

Setzt man noch für $\ln q$ seine Entwicklung:

$$\ln q = \ln R_i - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \left(\frac{a}{R_i}\right)^n \cos n \varphi_i$$

$$= \ln R_i - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \left(\frac{a}{R_i}\right)^n \cos \frac{n\pi}{2m} (m + 2i) \cos n \varphi$$

ein, so entsteht die Formel (3) und liest man aus der Fig. 1 ab:

$$R_i = 2 R \sin \frac{\pi i}{m},$$

so erhält man auch noch die Ausdrücke (7) für α_k. Die Gleichung (10) kann folgendermaßen abgeleitet werden (Fig. 2). Aus der Symmetrie der Anordnung geht hervor, daß die Ladung auf allen Leitern nur Kosinusharmonische enthalten kann. Dementsprechend werden wir auch im Ausdruck für $\ln d$ nur Kosinusglieder in den Winkeln anschreiben und die Sinusglieder, da sie belanglos sind, fortlassen.

Es ist:

$$\psi_i = \psi - \pi; \quad \varphi_i = \frac{2\pi i}{m} - \varphi.$$

$$\ln d = \ln q - \sum_{k=1}^{\infty} \left(\frac{a}{q}\right)^k \frac{1}{k} \cos k (\alpha - \psi_i)$$

$$= \ln q - \sum_{k=1}^{\infty} \left(\frac{a}{R}\right)^k \frac{1}{k} (-1)^k \cos h \psi$$

$$\cdot \left\{ 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(n+k-1)!}{(k-1)!\, n!} \left(\frac{a}{R}\right)^n \cos \frac{2\pi i n}{m} \cos n \varphi \right\};$$

$$\ln q = \ln R - \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{a}{R}\right)^n \frac{1}{n} \cos n \varphi_i$$

$$= \ln R - \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{a}{R}\right)^n \frac{1}{n} \cos \frac{2\pi i n}{m} \cos n \varphi,$$

woraus die Gleichung (10) folgt.

Die Gleichung 16 erhält man etwa auf folgendem Wege (Fig. 3).

Es ist:

$$d^2 = q^2 + b^2 - 2\,q\,b\cos(\psi_1 - \alpha),$$

also:

$$\ln d = \ln b - \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k}\left(\frac{q}{b}\right)^k \cos k(\psi_1 - \alpha),$$

Weiterhin gilt:

$$q\cos\alpha = R + a\cos\varphi,$$
$$q\sin\alpha = a\sin\varphi,$$

also:

$$q(\cos\alpha + j\sin\alpha) = R\left(1 + \frac{a}{R}e^{i\varphi}\right).$$

Nach Moivre entsteht:

$$q^k(\cos\alpha + j\sin\alpha)^k = q^k(\cos k\alpha + j\sin k\alpha) = R^k\left(1 + \frac{a}{R}e^{i\varphi}\right)^k,$$

woraus durch Expansion nach dem Binomialsatz folgt:

$$q^k\cos k\alpha = R^k\left\{1 + \sum_{n=1}^{k}\frac{k!}{(k-n)!\,n!}\left(\frac{a}{R}\right)^n \cos n\varphi\right\},$$

$$q^k\sin k\alpha = R^k\sum_{n=1}^{k}\frac{k!}{(k-n)!\,n!}\left(\frac{a}{R}\right)^n \sin n\varphi,$$

also:

$$\begin{aligned}\ln d = \ln b - \sum_{k=1}^{\infty}\frac{1}{k}\left(\frac{R}{b}\right)^k \Bigg[\cos k\psi_1 \\ \cdot\left\{1 + \sum_{n=1}^{k}\frac{k!}{(k-n)!\,n!}\left(\frac{a}{R}\right)^n \cos n\varphi\right\} + \sin k\psi_1 \\ \cdot\left\{\sum_{n=1}^{k}\frac{k!}{(k-n)!\,n!}\left(\frac{a}{R}\right)^n \sin n\varphi\right\}\Bigg],\end{aligned}$$

oder bei Beschränkung auf Glieder mit $\cos n\varphi$ die Gleichung (16) im Text.

Die Ableitung der Gleichung (21) verläuft in Anschluß an Fig. 4 folgendermaßen:

Es ist:

$$\varphi_1 = \pi - \gamma_1 - \varphi,$$
$$\psi_1 = \psi + \gamma_1.$$

Hierdurch erhält die in ψ_i und φ_i ausgedrückte Formel:

$$\ln d = \ln R_i - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \left(\frac{a}{R_i}\right)^n \cos n\,\varphi_i - \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k} \left(\frac{a}{R_i}\right)^k \cos k\,(\psi_i - \alpha),$$

im vorliegenden Fall die Form der Gleichung (21), wobei nur Kosinusglieder in φ und ψ angeschrieben wurden, weil die Sinusglieder doch bei der Integration fortfallen (die Ladung hat nur Kosinusharmonische).

Die im Text erwähnte Summierung der Reihen

$$\sum_{i=1}^{\infty} \frac{i^p}{(i^2 + d^2)_q}$$

verläuft in der nachfolgenden Weise. Es ist nach Bromwich:

$$\sum_{i=1}^{\infty} \frac{\cos i\,\Theta}{i^2 + d^2} = \frac{1}{2d} \left\{\pi \frac{\mathfrak{Cof}\, d(\pi - \Theta)}{\mathfrak{Sin}\, d\pi}\right\} - \frac{1}{2d^2} = F(\Theta, d).$$

Nun ist aber:

$$\sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{i^2 + d^2} = F(0, d);$$

$$\sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{(i^2 + d^2)^2} = -\frac{1}{2d} \left(\frac{\partial F}{\partial d}\right)_{\Theta = 0};$$

$$\sum_{i=1}^{\infty} \frac{i^2}{(i^2 + d^2)^2} = -\left[\frac{\partial^2}{\partial \Theta^2} \left\{-\frac{1}{2d} \frac{\partial F}{\partial d}\right\}\right]_{\Theta = 0}$$

usw.

Hierdurch entstehen die Formeln:

$$\sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{i^2 + d^2} = \frac{\pi}{2d}\, \mathfrak{Cotg}\, d\pi - \frac{1}{2d^2},$$

$$\sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{(i^2 + d^2)^2} = \frac{\pi}{4d^3}\, \mathfrak{Cotg}\, d\pi - \frac{\pi^2}{4d^2} + \frac{\pi^2}{4d^2}\, \mathfrak{Cotg}^2 d\pi - \frac{1}{2d^4},$$

$$\sum_{i=1}^{\infty} \frac{i^2}{(i^2 + d^2)^2} = \frac{\pi^2}{4} - \frac{\pi^2}{4}\, \mathfrak{Cotg}^2 d\pi + \frac{\pi}{4d}\, \mathfrak{Cotg}\, d\pi,$$

$$\sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{(i^2+d^2)^3} = \frac{3\pi}{16\,d^5}\,\mathfrak{Cotg}\,d\pi + \frac{\pi^2}{16\,d^4}\,\mathfrak{Sin}^{-2}\,d\pi$$

$$-\frac{\pi^2}{8\,d^4} + \frac{\pi^2}{8\,d^4}\,\mathfrak{Cotg}^2 d\pi + \frac{\pi^3}{8\,d^3}\,\frac{\mathfrak{Cotg}\,d\pi}{\mathfrak{Sin}^2\,d\pi} - \frac{1}{2d^6} \text{ usw.,}$$

woraus die drei im Text genannten δ-Werte hervorgehen.

In ähnlicher Weise erhält man die weiteren Ausdrücke.

Eindhoven, Juli 1928. Natuurk. Lab. der N. V. Philips Gloeilampenfabrieken.

Anmerkung bei der Revision

E. Picard (Rend. Circ. math. Palermo Bd. 29, S. 98, 1910; Comptes rendus Bd. 148, S. 1563, S. 1707, 1909) hat zuerst auf die Möglichkeit hingewiesen, die **Dirichlet**sche Aufgabe mittels einer Integralgleichung *erster Art* zu lösen.

(Eingegangen am 7. August 1928.)

3. *Messung der Wärmeentwicklung bei der Kondensation von Elektronen in Metallen;*

von Reinhold Viohl

§ 1. Einleitung

Die Vorstellung der Emission von Glühelektronen als Verdampfungsvorgang ermöglicht — wenn auch mit einigen Modifikationen — die Anwendung der Gesetze aus der Thermodynamik und der kinetischen Gastheorie auf dieses Gebiet und hat sich in der Aufklärung dieser Erscheinung und der damit zusammenhängenden Fragen als sehr wertvoll erwiesen. Es dürfte somit erlaubt sein, die bei der Absorption von Elektronen — wenigstens der von geringer Geschwindigkeit — frei werdende Wärme als Kondensationswärme zu bezeichnen. Eine Methode zu ihrer Messung und der Betrag, der sich hierfür bei dem Eintritt der Elektronen in Nickel ergibt, ist der Gegenstand der vorliegenden Arbeit. Sie stellt das Gegenstück dar zu der zuerst von Wehnelt und F. Jentzsch[1]) unternommenen Untersuchung über den Abkühlungseffekt.

§ 2. Die Messungen von Richardson

Die ersten Versuche zur Bestimmung der Kondensationswärme unternahm bereits im Jahre 1910 O. W. Richardson.[2]) Die aus einem Osmiumfaden emittierten Elektronen ließ er in eine Platin- oder in eine andere Metallfolie einfallen, die in Form eines Rostes auf Glasträger aufgewickelt und als Zweig einer Wheatstoneschen Brückenanordnung geschaltet war. Der in der Widerstandserhöhung sich anzeigende Wärmeeffekt war auf die Eintrittsarbeit und die Abgabe der von dem beschleunigenden Feld zwischen der Glühkathode und dem Platin-

---

1) A. Wehnelt und F. Jentzsch, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. 10. S. 610. 1908; Ann. d. Phys. 28. S. 557. 1908.

2) O. W. Richardson, Phil. Mag. 20. S. 173. 1910; 22. S. 268. 1911

roste aufgenommenen Energie zurückzuführen. Da Richardson Sättigungsströme benutzte, durfte er annehmen, daß die Zahl der austretenden Elektronen an allen Stellen des Glühdrahtes dieselbe ist, und er bestimmte darum die gesamte kinetische Energie durch das zwischen dem Empfänger und der Mitte des Glühdrahtes angelegte Feld.

Die Anwendung dieser einfachen Methode ermöglichte sich nur darum, weil die Sättigungsströme bei sehr geringen Spannungen (8—14 Volt) zu erreichen waren. Das war aber nur möglich, weil die Messungen in einem Vakuum vorgenommen wurden, das der Ausbildung geringer Sättigungsspannungen sehr günstig ist. Es betrug $2 \cdot 10^{-3}$ bis $3 \cdot 10^{-3}$ mm Hg-Druck. Dies mindere Vakuum ist natürlich infolge auftretender Stoßionisation eine bedeutsame Fehlerquelle, denn die im Strom mitgemessenen positiven Ionen tragen zum Wärmeeffekt nichts bei und die negativen Ionen und am Stoß beteiligten Elektronen brauchen keineswegs die der angelegten Spannung entsprechende Geschwindigkeit zu haben.

Der Hauptfehler in den Richardsonschen Messungen dürfte jedoch in der Außerachtlassung des Kontaktpotentials liegen, was dahin geführt hat, daß statt des scheinbar gemessenen Eintrittspotentials bei dem Empfänger in Wahrheit das Austrittspotential des emittierenden Körpers gemessen worden ist, wie das später Richardson auch selbst ausgeführt hat.[1])

§ 3. Methodisches

Von der Kenntnis des mit den Versuchsbedingungen z. B. dem Zustand der Entgasung stark variierenden Kontaktpotentials, das nach den bekannten Austrittsarbeiten bis 4 Volt betragen kann, befreit die benutzte Methode, weil die Geschwindigkeit der in das Metall eintretenden Elektronen mittels magnetischer Ablenkung bestimmt wurde. Diese Geschwindigkeit ist natürlich für die einzelnen Elektronen verschieden, weil diese beim Austritt aus dem Glühfaden Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung besitzen und weil ferner das durchlaufene beschleunigende Feld infolge des Potentialabfalles auf

---

1) O. W. Richardson, Emission of Electricity from hot bodies, II. Edit. p. 191.

dem Glühdraht verschieden ist. Von der Ermittlung der so bedingten Geschwindigkeitsverteilung handelt § 6.

Die in dem Empfänger — einem Metallblock — frei werdende Wärme entspricht der Energiedifferenz der Elektronen außerhalb und innerhalb des Metalls. Dabei wollen wir als Kondensationswärme diejenige Energieabgabe bezeichnen, die dann stattfände, wenn die vor dem Empfänger sich befindenden Elektronen erstens kein beschleunigendes Feld durchlaufen, zweitens keine potentielle Energie besitzen und drittens eine dem Empfänger gleiche Temperatur haben. Gegenüber dieser Kondensationswärme werden die von der Wärmebewegung herrührende kinetische Energie und erst recht die auf der endlichen Konzentration des Elektronendampfes beruhende potentielle Energie klein sein.

Betrachtet man den Elektronendampf als ideales Gas, so würde der Verlust an thermischer Energie $\frac{3}{2} k T$ betragen. Da aber bei unserer Anordnung die eine Komponente bereits in der Geschwindigkeitsmessung enthalten ist, bleibt für die in Abzug zu bringende thermische Energie $k T$, was bei einer Temperaturdifferenz des Glühfadens gegenüber dem Empfänger von etwa 600° — in Volt ausgedrückt — 0,05 ausmacht.

Über den Betrag der in der endlichen Konzentration enthaltenen potentiellen Energie wird sich eine Aussage machen lassen, sobald bekannt ist, inwieweit die Betrachtung des Elektronengases als ideales Gas berechtigt erscheint. Setzt man hierfür nach Schottky als Bedingung an, daß die wärmekinetische Energie eines Elektrons groß sein soll gegenüber der potentiellen Energie, die es besitzt, wenn es einem anderen Elektron auf eine der betreffenden Konzentration entsprechende Entfernung genähert wird, so ergibt sich bei den hier vorliegenden Konzentrationen, daß $\frac{3}{2} k T$ ungefähr 1000 mal so groß ist wie e^2/a, daß also der Betrag der potentiellen Energie weit außerhalb unserer Meßgenauigkeit liegt.

Die direkte Geschwindigkeitsmessung der Elektronen mittels magnetischer Ablenkung gestattet ohne weiteres, die Frage zu beantworten, wie sich die Kondensationswärme ändern würde, wenn das Metall, in welches die Elektronen einfallen, mit einer anderen Metallfolie überzogen wird. Schließt man aus dem angelegten beschleunigenden Feld auf die Geschwindigkeit der einfallenden Elektronen, so wird sich der Wärmeeffekt ebenso groß wie bei der ersten Anordnung ergeben. Bedeutet nämlich V das angelegte Potential, φ_2 das Eintrittspotential des Empfängermetalls, φ_F das des Folienmetalls und $V_{1,2}$ bzw. $V_{1,F}$ das Kontaktpotential, so ist im ersten Fall (ohne Metallfolie) der Wärmeeffekt $W_{\mathrm{I}} = e(V + \varphi_2 + V_{1,2})$, im zweiten Fall (mit Metallfolie) $W_{\mathrm{II}} = e(V + \varphi_F + V_{1,F})$. Nun ist aber, wie zuerst Debye gezeigt hat,

$$(1) \qquad V_{1,2} = \varphi_1 - \varphi_2 \quad \text{bzw.} \quad V_{1,F} = \varphi_1 - \varphi_F\,.$$

Setzt man diese Beziehungen in die entsprechenden Gleichungen für die Wärmeeffekte ein, so findet man

$$(2) \qquad W_{\mathrm{I}} = W_{\mathrm{II}} = e(V + \varphi_1)\,.$$

Das Eintrittspotential hebt sich also heraus, und da das Austrittspotential in beiden Fällen das gleiche geblieben ist, so ändert sich nichts. Die durch die Änderung der Eintrittspotentiale zu erwartende Verschiedenheit im Wärmeeffekt wird eben aufgehoben durch die von den veränderten Kontaktpotentialen her bedingte Verschiedenheit in der Geschwindigkeit der Elektronen. Diese Überlegungen stellte, wie vorhin erwähnt, bereits Richardson an. Mißt man aber die Geschwindigkeit der Elektronen absolut mittels magnetischer Ablenkung, also mit Berücksichtigung des Kontaktpotentials, so werden die beiden Wärmeeffekte voneinander verschieden sein und zwar bis auf Größen von der Ordnung des Peltiereffekts um den Betrag des Kontaktpotentials zwischen dem Metall und der Folie. Denn in der magnetischen Ablenkung haben wir das Mittel, das angelegte Potential so zu bestimmen, daß in Berücksichtigung des veränderten Kontaktpotentials die Elektronen in beiden Fällen vor dem Eintritt die gleiche Geschwindigkeit haben. Das wird dann eintreffen, wenn der Bahnradius in beiden Fällen der gleiche ist. Diese Elektronen von gleicher kinetischer Energie durchlaufen nun einmal das Eintrittspotential φ_2, das andere Mal φ_F und bedingen dadurch den Unterschied in den Wärmeeffekten. Da nun aber $\varphi_2 - \varphi_F = V_{2,F}$ ist, so ist diese unterschiedliche Differenz proportional dem Kontaktpotential: Empfängermetall–Folienmetall. — Die Geschwindigkeitsmessung der Elektronen mittels magnetischer Ablenkung gibt also zugleich eine Methode zur

Messung des Kontaktpotentials. Bei der bisherigen Genauigkeit in der Ermittlung glühelektrischer Konstanten kann der

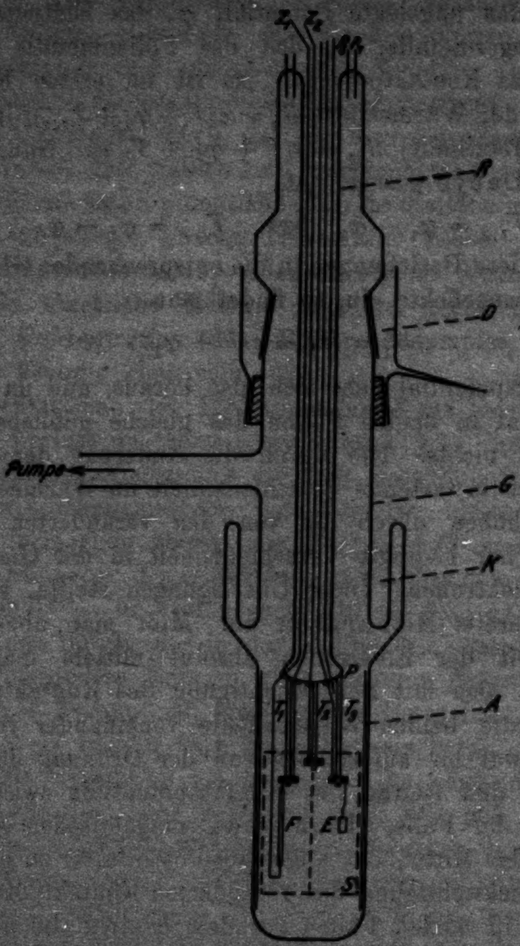


Fig. 1

Peltiereffekt praktisch vernachlässigt werden, da er z. B. bei Kupfer–Nickel bei 80° C 1,6 Millical pro Coul., was etwa 6 Millivolt entspricht, beträgt.

§ 4. Apparatur und Schaltung

Die in Fig. 1 im Längsschnitt dargestellte Apparatur ist im Prinzip eine Kombination von Elektronenröhre und Vakuumcalorimeter. Sie bestand aus einem Glaszylinder *G*, der oben in einen Innenschliff auslief und seitlich ein Ansatzrohr hatte, durch das die Evakuierung erfolgte. Der untere Teil des Zylinders konnte in ein Dewargefäß gesetzt werden. Geschlossen wurde der Zylinder mit einem aufsetzbaren Außenschliff. Der Schliff wurde fettfrei mit einer Quecksilberdichtung *D* luftdicht abgeschlossen. Unter ihm befand sich zur Kondensation der Quecksilberdämpfe ein Kühlring *K* für die Aufnahme von flüssigem Sauerstoff.

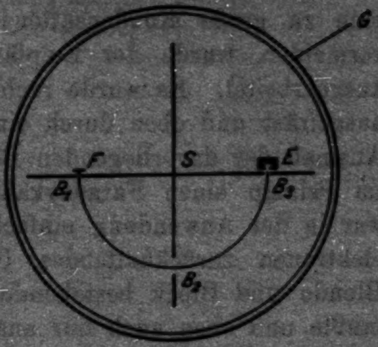


Fig. 2

Der Außenschliff bog oben zu einem tief in den Zylinder hineinragenden Rohr *R* um, das unten 5 Platineinschmelzungen *P* besaß und an 3 Glasträgern *T* die eigentliche Apparatur hielt. Die beiden äußeren T_1 und T_2 dienten zur Befestigung des Glühdrahtes *F* und des Empfängers *E*. Der mittlere trug den Schirm *S*. Er bestand aus zwei in den Längsachsen senkrecht aufeinanderstehenden Metallrechtecken aus im Vakuum geschmolzenem Nickel, so daß der Zylinderraum in vier voneinander getrennte Quadrantenräume aufgeteilt wurde (vgl. Querschnitt in Fig. 2).

In dem einen befand sich der Glühfaden *F*, in einem anstoßenden der Empfänger *E*, so daß dieser vor jeder Strahlung geschützt war und nur von den durch die vor ihm liegende Blende B_3 kommenden Elektronen erreicht werden konnte. Außer dem den Glühfaden und Empfänger trennenden Flügel besaßen die drei anderen schlitzförmige Blenden für den Austritt (B_1) und die Durchleitung der abgelenkten Elektronen.

Der Glühfaden bestand aus einem 0,3 bis 0,4 mm starken Platindraht, der zu einem etwa 1 mm breiten Band ausgehämmert und auf der einen Seite mit einem Gemisch von CaO und Cs_2O überzogen wurde. Für den Heizstrom, der einer Akkumulatorenbatterie von 6 Volt entnommen wurde, dienten die starken Kupferzuleitungen Z_1 und Z_2.

Der Empfänger war ein Metallblock, der an einem feinen Träger aus gleichem Material mit einer Schelle an dem Glasträger T_2 befestigt war. Seine Wärmekapazität durfte, um eine möglichst große Temperaturerhöhung durch die Absorption zu erhalten, nicht zu groß gewählt werden, aber andererseits auch nicht zu klein, weil dann die Kapazität des an seiner Rückseite angelöteten Thermoelements nicht vernachlässigt werden konnte.

Um den durch Sekundäremission auftretenden Fehler, der eine zu große Kondensationswärme vorgetäuscht hätte, zu vermeiden, wurde der Empfängerblock in besonderer Weise ausgearbeitet. Es wurde rechteckig bis zu etwa 4 mm Tiefe ausgefräst und oben durch eine Decke mit einem Schlitz im Ausmaß der davorliegenden Blende abgeschlossen, so daß er im Prinzip einen Faradaykäfig darstellte. Dieses Verfahren war in der Anwendung einfacher als etwa ein die Sekundärelektronen zurückhaltendes Gegenfeld, weil der zwischen Blende und Block bestehende Zwischenraum sehr klein sein mußte und eben auch nur ausreichte, durch Erschütterungen mögliche Kontakte zu vermeiden.

Das Thermoelement bestand aus einem 0,01 mm starken Kupfer- und einem 0,03 mm starken Konstantandraht und war durch die Einschmelzungen P_6 und P_7 oberhalb des Schliffs hinausgeführt. Die Drähte, vornehmlich der Kupferdraht, mußten so dünn gewählt werden, um eine Temperaturherabsetzung der Lötstelle durch Wärmeableitung zu vermeiden. Die an den Platineinschmelzungen beiderseits befindlichen Lötstellen wurden durch Umwicklungen der Einschmelzstelle mit Watte und Kupferblech sorgfältig gegen die Ausbildung von Temperaturdifferenzen geschützt. Die zweite Lötstelle befand sich an einer verhältnismäßig großen Kupferkapazität, die in ein Dewargefäß mit schmelzendem Eis versenkt war.

Das Element lieferte zwischen 0 und 100° C eine EMK. von 4,17 Millivolt. Interpoliert man unter Zugrundelegung der im Landolt-Börnstein für diesen Temperaturbereich gegebenen Funktion $E = f(t)$, so findet man, daß um 60° C herum mit einer EMK. von 40,1 Mikrovolt pro Grad zu rechnen ist.

Der Schirm und ein in den Glaszylinder hineingelassener Kupferblechzylinder *A*, der zugleich als Strahlungsschutz, Wärmekapazität und zur Ableitung der Streuelektronen diente, waren geerdet. Die eine Heizfadenzuleitung erhielt ein negatives Potential, und der Empfänger wurde über das Amperemeter geerdet. Das Thermoelement lag in einer Kompensationsschaltung. Die Schaltungsskizze zeigt Fig. 3.

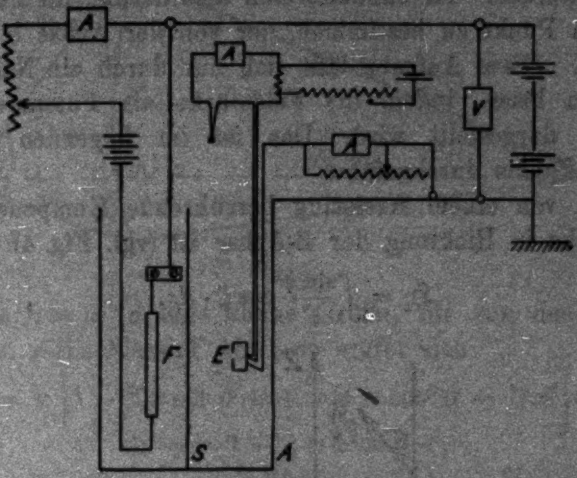


Fig. 3

§ 5. Magnetische Ablenkung der Elektronen

Zur Ermittlung der kinetischen Energie der Elektronen bedarf es einer genaueren Kenntnis des ablenkenden Feldes. Die Ablenkung erfolgte mittels einer koaxial über die Glasapparatur gesetzten Spule, mit der sich gleichzeitig der Vorteil eines vorzüglichen Wärmeschutzes verband. Die Spule bestand aus Wicklungen von 1 mm starkem, isoliertem Kupferdraht auf einem Zinkblechzylinder. Sie war 79,8 cm lang und hatte einen Durchmesser von $2R = 14{,}15$ cm. Die Windungszahl war $n = 4{,}02$. Die Ablenkung erfolgte in einer zur Spulenendfläche parallelen Ebene im Abstande $d = 13$ cm.

Die Feldstärke im Mittelpunkt dieser Fläche ergibt sich nach der bekannten Formel:

$$2\pi n J\left\{d\cdot(R^2+d^2)^{-1/2}+(l-d)\left(R^2+(l-d)^2\right)\right\}^{-1/2}$$

zu 47,305 *J*. Da die der Messung unterworfenen Elektronen einen zur Achse senkrechten und konzentrischen Kreis mit dem Radius $r = 2 \pm 0{,}1$ cm beschreiben, mußte die Abweichung der Feldstärke in diesem Ring von der Achsenfeldstärke festgestellt werden. Es handelte sich also darum, die Feldstärke in einem Punkt zu bestimmen, der von der Achse a cm entfernt ist. Diese Aufgabe läßt sich nur durch ein Näherungsverfahren lösen, indem die Feldstärke als Potenzreihe von $\alpha = a/R$ dargestellt wird. Das ist im folgenden bis zur zweiten Potenz durchgeführt.

Die von einem Kreisring herrührende Komponente der Feldstärke in Richtung der *Z*-Achse ist (vgl. Fig. 4):

$$\mathfrak{H}_z = \int \frac{\sin \psi}{\varrho^2} \cos \zeta \cdot ds. \tag{3}$$

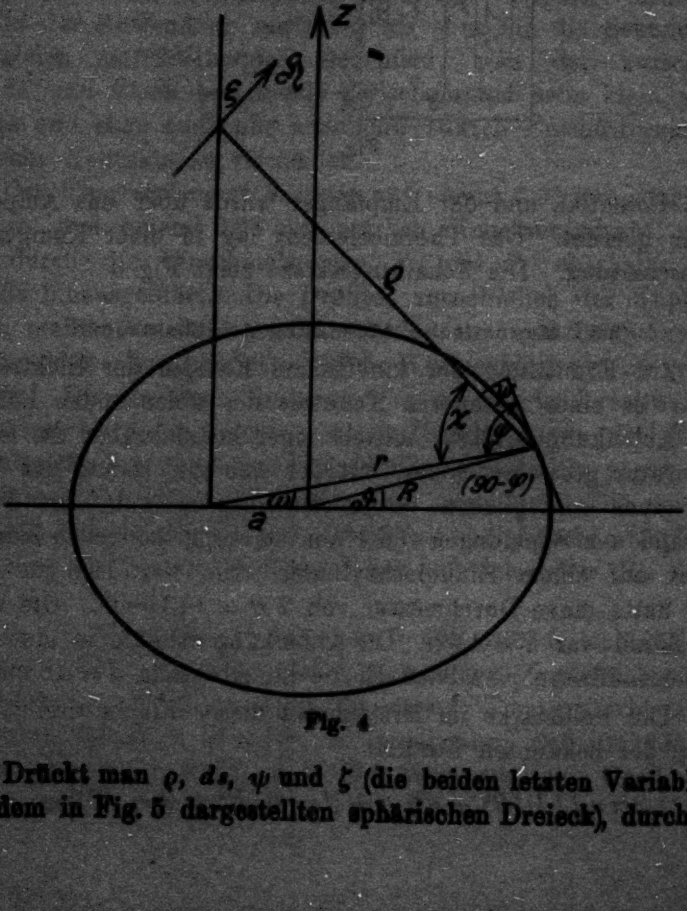


Fig. 4

Drückt man ϱ, ds, ψ und ζ (die beiden letzten Variablen aus dem in Fig. 5 dargestellten sphärischen Dreieck), durch ϑ

aus, und setzt man für

$$\frac{1}{1+\frac{Z^2}{R^2}} = w$$

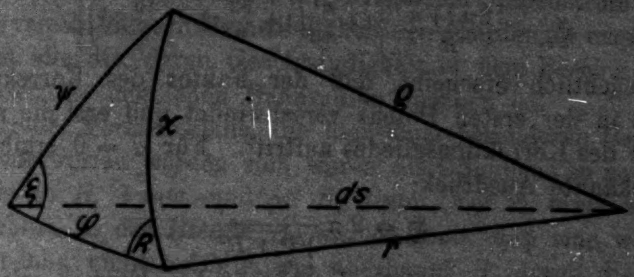


Fig. 5

und für $a/R = \alpha$ (α eine kleine Größe, die von der dritten Potenz an vernachlässigt wird), so ergibt sich:

$$(4)\qquad \frac{R^2}{\varrho^2} = w\left[1 - 2\,w\cos\vartheta\cdot\alpha + w\,(4\,w\cos^2\vartheta - 1)\,\alpha^2\right];$$

$$(5)\qquad \sin\psi = 1 - \tfrac{1}{2}\,w\,\alpha^2\sin^2\vartheta;$$

$$(6)\qquad \left\{\begin{aligned} \cos\zeta = \sqrt{w}\Big(1 &+ \cos\vartheta\,\frac{Z^2}{R^2}\,w\cdot\alpha - \frac{3}{2}\cos^2\vartheta\,\frac{Z^2}{R^2}\,w\cdot\alpha^2 \\ &+ \frac{3}{2}\cos^2\vartheta\,\frac{Z^4}{R^4}\,w^2\alpha^2\Big); \end{aligned}\right.$$

$$(7)\qquad ds = R\cdot d\vartheta.$$

Die Gleichungen (4), (5), (6) und (7) in (3) eingesetzt und über ϑ von 0 bis 2π integriert, führt zu der von einer Windung hervorgerufenen Feldstärke:

$$(8)\qquad \mathfrak{H}_s = \frac{w^{3/2}}{R}\left\{2\pi - \left[\frac{5}{2}\pi w + \pi w^2\left(-4 + \frac{7}{2}\frac{Z^2}{R^2}\right)\right]\alpha^2\right\}.$$

Liegt der Aufpunkt in der Endfläche einer l cm langen Spule, so ergibt sich die Feldstärke durch Integration über Z von 0 bis l. Zum Zwecke dieser Integration schreibe ich die letzte Gleichung (8) in folgender Form:

$$\mathfrak{H}_s = 2\,\frac{\pi}{R}\int_0^l \frac{dz}{\left(1+\frac{Z^2}{R^2}\right)^{3/2}} - \frac{5}{2}\,\frac{\pi}{R}\,\alpha^2\int_0^l \frac{dz}{\left(1+\frac{Z^2}{R^2}\right)^{5/2}}$$

$$+ 4\,\frac{\pi}{R}\,\alpha^2\int_0^l \frac{dz}{\left(1+\frac{Z^2}{R^2}\right)^{7/2}} - \frac{7}{2}\,\frac{\pi}{R}\,\alpha^2\int_0^l \frac{\frac{Z^2}{R^2}}{\left(1+\frac{Z^2}{R^2}\right)^{7/2}}\,dz.$$

Wird die Integration ausgeführt und dabei beachtet, daß das letzte Integral sich auf das zweite und dritte zurückführen läßt, so ergibt sich als Endresultat:

$$(9)\qquad \mathfrak{H}_a = \frac{2\pi l\sqrt{w}}{R}\left[1+\frac{\alpha^2}{10}\left(1+\frac{33}{8}w+\frac{15}{2}w^2\right)\right].$$

Beachtlich erscheint, daß der Faktor des Korrektionsgliedes in der ersten Potenz verschwindet und erst die zweite Potenz des Korrektionsgliedes auftritt. Für $\alpha = 0$ ergibt sich der bekannte Ausdruck:

$$\mathfrak{H} = 2\pi\frac{l}{\sqrt{l^2+R^2}}.$$

Eine willkommene Nachprüfung der Formel erlaubten Messungen, die an den von mir benutzten Spulen von S. Simon ausgeführt worden sind. Simon benutzte die Spulen bei einer auf Veranlassung von W. Kaufmann vorgenommenen Untersuchung über den e/m-Wert.[1] Wendet man die oben angegebene Formel auf diese Messungen an, so ergibt sich eine Übereinstimmung der Werte bis auf 0,3 Proz. Bei dem Vergleich muß man sich auf Aufpunkte beschränken, die nicht weiter als $R/2$ von der Achse entfernt sind. Bei weiter entfernt gelegenen Aufpunkten tritt das in der Rechnung der Komplikation wegen unterdrückte α^3-Glied so stark hervor, daß es gegen das α^2-Glied nicht mehr zu vernachlässigen ist.

Wendet man die Formel (9) in unserem Falle an und bedenkt, daß die Feldstärke in der Ablenkungsebene sich additiv aus der Feldstärke in den Endflächen der beiden 13 und 62 cm langen Spulen zusammensetzt, so ergibt sich:

$$\mathfrak{H} = 25{,}258[0{,}8783(1+0{,}38308\,\alpha^2)+0{,}99445(1+0{,}11193\,\alpha^2)].$$

Für $\alpha = 2$ cm, α^2 also 0,0799, folgt somit $\mathfrak{H} = 48{,}20$ J.

§ 6. Ermittlung der vom beschleunigenden Feld herrührenden Energie

Sind die Blendenöffnungen, durch die die abgelenkten Elektronen gehen, so gewählt, daß der Radius der Ablenkungsbahn eindeutig bestimmt ist, so können bei einem bestimmten Feld nur Elektronen einer ganz bestimmten Geschwindigkeit zum Empfänger gelangen. Tatsächlich mußte mit endlichen Blendenöffnungen gearbeitet werden, um ausreichende Elektronenströme herüber zu bekommen. Das hat zur Folge, daß bei einem bestimmten, das Feld erregenden Spulenstrom Elektronen verschiedener Geschwindigkeit den Empfänger erreichen, nämlich alle die, deren Geschwindigkeit in dem Bereich liegt, der durch die möglichen Bahnradien gegeben ist.

---

[1] W. Kaufmann, Ann. d. Phys. 69. S. 589. 1899.

Bei der Versuchsreihe, die hier einer besonderen Betrachtung unterworfen werden soll, waren die Öffnungen so gewählt, daß sie in B_1 1 mm und in B_2 3 mm (Fig. 2) breit waren. Der Schlitz in der Blende B_3 war so breit, daß eine weitere Ausblendung nicht erfolgte, wie überhaupt B_3 durch die Aufteilung der Versuchszelle in einzelne Kammern lediglich für saubere Verhältnisse sorgen sollte. Der kleinste mögliche Bahnradius war also 19 mm, der größte 21 mm. Die bei diesen Grenzradien bei einem bestimmten Magnetfeld möglichen Voltgeschwindigkeiten sind aus Tab. 1 ersichtlich.

Tabelle 1

Spulenstrom in Amp.	Elektronengeschwindigkeit in Volt bei einem Bahnradius von r =		
	1,9	2,0	2,1
1,9	26,6	29,5	32,6
2,0	29,4	32,8	36,2
2,1	32,5	36,1	40,0
2,2	35,8	39,6	43,8
2,3	39,2	43,2	47,8
2,4	42,6	47,2	52,3
2,5	46,6	51,2	56,8
2,6	50,1	55,3	61,7
2,7	54,2	59,8	66,8

Steigt ganz allgemein die Güte der Methode bei Verwendung langsamer und langsamster Kathodenstrahlen, so zeigt sich auch hier der Vorteil ihrer Verwendung, indem bei langsameren Strahlen der Geschwindigkeitsbereich kleiner ist als bei weniger langsamen. Da der Elektronenstrom mit $V^{3/2}$ wächst, während der Geschwindigkeitsbereich linear mit V zunimmt, wird sich eine aus dem Experiment ergebende günstigste Anodenspannung darbieten. Als günstigste Spannung wurden bei stets verfolgter Tendenz, zu langsameren Elektronen zu gelangen, Werte um 50 Volt herum gefunden. Konnte die beschleunigende Spannung schon nicht weiter heruntergesetzt werden, so mußte versucht werden, die damit verminderte Güte der Methode möglichst weitgehend wettzumachen durch eine besonders sorgfältige Bestimmung der kinetischen Energie.

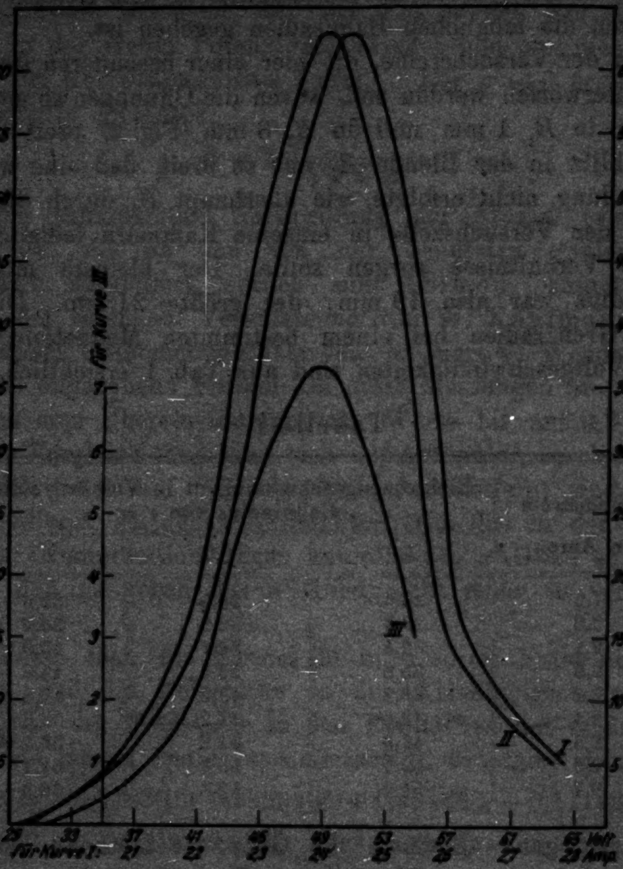


Fig. 6

Nimmt man die den Empfänger erreichenden Elektronenströme als Funktion des Spulenstromes auf, so ergibt sich Kurve I, Fig. 6. Überträgt man die Messungen mittels der Tabelle für $r = 2$ von den gemessenen Spulenströmen auf die daraus berechneten, $r = 2$ zugehörigen Voltgeschwindigkeiten, die wir im folgenden stets als mittlere Voltgeschwindigkeiten bezeichnen wollen, so findet man Kurve II, Fig. 6. Das Maximum des Elektronenstromes stellte sich ein bei 49 Volt. Die angelegte Spannung betrug 51,6 Volt.

Es sei bemerkt, daß man in der Aufnahme dieses Maximums der Kurve ein geeignetes Mittel besitzt, um die gerade vorhandene Kontaktpotentialdifferenz festzustellen, sofern nur dafür gesorgt wird, daß der Kathodenstrahl scharf ausgeblendet und das angelegte Potential zwischen dem Empfänger und der betreffenden emittierenden Stelle des Glühfadens bekannt ist. Auf diese Weise dürften sich die EMK.-Kräfte ohne Schwierigkeiten bis auf $^1/_{100}$ Volt angeben lassen.

Die in der Kurve aufgenommenen Funktionswerte $F(x)$ sind infolge der gewissermaßen integrierenden Eigenschaft des den Elektronenstrom messenden Amperemeters Integrale über einen bestimmten Geschwindigkeitsbereich, und es besteht nun die Aufgabe, aus diesem gemessenen $F(x)$ und der bekannten Intervallbreite a die wahre Geschwindigkeitsverteilung zu ermitteln.

Es ist dies eine Aufgabe, wie sie in entsprechender Weise bei der optischen Spektralzerlegung besteht, wo es sich auch darum handelt, aus dem gemessenen unreinen Spektrum durch Rechnung zu dem ideal reinen Spektrum zu gelangen. Denn auch hier stellen wegen der endlichen Spaltbreite die gemessenen Funktionen Integrale über bestimmte Wellenbereiche dar, und es muß eine Art von Differentiation vorgenommen werden, um die gesuchte Funktion zu ermitteln. Diese Aufgabe hat C. Runge[1]) gelöst, und seine Lösung ist von F. Paschen[2]) u. a. mit bestem Erfolg angewandt worden. Den Hinweis auf diese Arbeiten verdanke ich Hrn. Professor Hettner.

C. Runge gibt zur Darstellung von $f(x)$ durch $F(x)$ und a folgende Reihe an:

$$f(x) = \frac{2}{a}\left\{\frac{F(x)}{2!} - \frac{1}{4!}\Delta^2 F(x) + \frac{(2!)^2}{6!}\Delta^4 F(x) - \frac{(3!)^2}{8!}\Delta^6 F(x)\right.$$

$$\left. + \frac{(4!)^2}{10!}\Delta^8 F(x) \mp \ldots (-1)^n \frac{(n!)^2}{(2n+2)!}\Delta^{2n} F(x)\right\}.$$

---

1) C. Runge, Ztschr. f. Math. u. Phys. 42. S. 205. 1897.

2) F. Paschen, Ann. d. Phys. 60. S. 712. 1897.

Hier bedeuten:

$$\Delta^2 F(x) = \{\quad F(x+a) - \quad F(x)\} - \quad \{F(x) - \quad F(x-a)\};$$

$$\Delta^4 F(x) = \{\Delta^2 F(x+a) - \Delta^2 F(x)\} - \{\Delta^2 F(x) - \Delta^2 F(x-a)\};$$

$$\Delta^{2n} F(x) = \{\Delta^{2(n-1)} F(x+a) - \Delta^{2(n-1)} F(x)\}$$
$$- \{\Delta^{2(n-1)} F(x) - \Delta^{2(n-1)} F(x-a).$$

Ist $F(x)$, wie in unserem Falle, in Form einer Kurve gegeben, so ist folgende Form der Reihe zweckmäßig:

$$a \cdot f(x) = F(x) - \tfrac{1}{6} F_1(x) + \tfrac{2}{45} F_2(x) + \ldots,$$

wobei

$$F_1(x) = \frac{F(x+a) + F(x-a)}{2} - F(x),$$

$$F_2(x) = \frac{F_1(x+a) + F_1(x-a)}{2} - F_1(x)$$

bedeuten.

Unter alleiniger Berücksichtigung des ersten Korrektionsgliedes folgt aus jeder der beiden Formeln:

$$a \cdot f(x) = \tfrac{7}{6} F(x) - \tfrac{1}{12} \{F(x+a) + F(x-a)\}.$$

Das zweite Korrektionsglied ist gegenüber dem ersten so klein, daß es vernachlässigt werden darf.

Die Intervallbreite a ist im vorliegenden Falle keine Konstante, sondern, wie schon oben bemerkt, eine Funktion von V. Es ist $a = V_{2,1} - V_{1,9}$, wenn $V_{2,1}$ und $V_{1,9}$ diejenigen Voltgeschwindigkeiten bedeuten, die die Elektronen auf den Bahnen der Grenzradien 2,1 bzw. 1,9 cm bei einem bestimmten Magnetfeld besitzen. Aus der Beziehung:

$$V = \frac{1}{2} \mathfrak{H}^2 r^2 \frac{e}{m}$$

ergibt sich

$$a = V \frac{2{,}1^2 - 1{,}9^2}{2^2}; \qquad a = 0{,}2\,V.$$

Verstehen wir unter x die mittlere Voltgeschwindigkeit V, so lautet also die Formel für unsere Geschwindigkeitsverteilung:

$$f(x) = \frac{1}{0{,}2\,x} \left\{ \frac{7}{6} F(x) - \frac{1}{12} [F(1{,}2\,x + F(0{,}8\,x)] \right\}.$$

Beschränkt man sich zur ersten Information darauf, die Geschwindigkeiten auf die ganzzahligen Volt aufzuteilen, so führt die Rechnung, die in Tab. 2 für den uns interessierenden Geschwindigkeitsbereich durchgeführt ist, auf Kurve III (Fig. 6).

Tabelle 2

x	a	$F(x)$	$F(x+a)$	$F(x-a)$	$f(x)$
45	9,0	48	39,2	6,1	5,81
46	9,2	53	33,4	7,5	6,39
47	9,4	57,6	21,6	8,9	6,90
48	9,6	61,7	16	10,6	7,27
49	9,8	63	12	13	7,30
50	10,0	62	9,5	16,5	7,02
51	10,2	57,2	7,3	20,2	6,32
52	10,4	52,1	6,4	24,2	5,60
53	10,6	47	5,1	29,0	4,91
54	10,8	39,2	4,0	36,0	3,98

Berechnet man hieraus den reduzierten Mittelwert der Voltgeschwindigkeit, so ergibt sich als solcher 49,19 Volt. Wird die Rechnung für den hier in Betracht kommenden Bereich von 44,3 Volt bis 54,1 Volt in Intervallen von 0,2 Volt durchgeführt, so ergibt sich als Mittelwert $\bar{x} = 49{,}06$ Volt.

Man wird in der Regel berechtigt sein, die Voltgeschwindigkeit, bei der das Maximum des Stromes liegt (optimale Voltgeschwindigkeit genannt), als den Mittelwert bis auf 0,1 Volt genau anzusehen, sofern die Kurve II nicht zu stark von der in bezug auf die durch das Maximum gehende Ordinate zu erwartenden Symmetrie abweicht. Liegt sie vollkommen symmetrisch zu dieser Achse, dann fällt natürlich der Mittelwert mit der optimalen Voltgeschwindigkeit zusammen.

§ 7. Die Wärmekapazität des Empfängers

Besondere Sorgfalt mußte auf die Ermittlung der Wärmekapazität des Nickelblocks verwandt werden, da sich hier der prozentische Fehler im Endresultat in dem Maße vervielfacht, wie die angelegte, beschleunigende Spannung die zu messende enthält. Bei unseren Verhältnissen ist mit einer Verzehnfachung zu rechnen.

Das Gewicht des Blockes ließ sich natürlich sehr einfach auf 1 Promille und genauer bestimmen. Während der Messung befand er sich auf einer Temperatur von etwa 50° C. Die dieser Temperatur entsprechende, wahre spezifische Wärme c_{50} mußte festgestellt werden. Da über die spezifische Wärme dieses Metalls ausreichende Messungen vorliegen, so empfahl sich der rechnerische Weg. An Messungen wurden benutzt diejenigen von Schimpff[1]), Schübel[2]) und Tilden[3]), die sich auf reines und mechanisch nicht bearbeitetes Nickel beziehen und zwar je eine Gruppe von drei mittleren spezifischen Wärmen:

von Schimpff $c_{17}^{-190} = 0{,}0829$ $c_{17}^{-79} = 0{,}0975$ $c_{17}^{100} = 0{,}1092$,

von Schübel $c_{18}^{90} = 0{,}1090$ $c_{18}^{300} = 0{,}1192$ $c_{18}^{356} = 0{,}1224$,

von Tilden $c_{15}^{-78} = 0{,}0975$ $c_{15}^{100} = 0{,}1084$ $c_{15}^{185} = 0{,}1101$.

Wird die mittlere spezifische Wärme dargestellt durch den Ausdruck

$$c_{t_1}^{t} = A + B(t - t_1) + C(t - t_1)^2, \tag{10}$$

so ergibt sich durch Differentiation für die wahre spezifische Wärme:

$$c_t = A + 2B(t - t_1) + 3C(t - t_1)^2.$$

Für die Bestimmung der drei Konstanten ergeben sich beim Einsetzen der experimentell gefundenen Werte für die mittlere spezifische Wärme in Gleichung (10) je drei Gleichungen. Setzt man die aus diesem Gleichungssystem ermittelten Konstanten ein, so erhält man für die wahre spezifische Wärme des Nickels bei 50° C bei

Schimpff	0,1089
Schübel	0,1081
Tilden	0,1084

Bedenkt man, daß sich die drei Meßintervalle bei Tilden um 50° C herum gruppieren, bei Schimpff sich aber mehr nach tieferen, bei Schübel mehr nach oberen Temperaturen verschieben und bedenkt man weiter, daß der Temperaturkoeffizient der spezifischen Wärme nach höheren Temperaturen abnimmt, so wird verständlich, warum die Werte von Schimpff größer, die von Schübel kleiner sind als die von Tilden. Der Mittelwert von $c_{50} = 0{,}1085$ dürfte darum bis auf 0,4 Proz. richtig sein.

Das untersuchte Nickel enthielt $^1/_2$ Proz. Mangan, was für die spezifische Wärme offenbar belanglos ist.

---

[1] H. Schimpff, Ztschr. f. phys. Chem. 71. S. 257. 1910.

[2] P. Schübel, Ztschr. f. anorg. Chem. 87. S. 81. 1914.

[3] F. W. Tilden, Phil. Trans. A. 201. S. 37. 1903.

§ 8. Verlauf der Messungen und Ergebnisse

Nachdem an den Glasträgern der Schirm, der Empfänger und die Vorrichtung für die Einspannung der Glühkathode befestigt waren, wurde das Thermoelement angelötet und die einzelnen Teile ausgerichtet. Nach Einspannung der kurz vorher mit Oxyd überzogenen Glühkathode wurde die Apparatur geschlossen und sogleich evakuiert, damit der hygroskopische Überzug an der feuchten Luft nicht litt.

Das Evakuieren erfolgte mittels einer Quarzstufenpumpe, die in einen vorher von ihr selbst evakuierten, großen Glasbehälter hineinpumpte. Dies Vorvakuum wurde stets unterhalb von 5 mm Druck gehalten. Hatte die Apparatur sich als vakuumdicht erwiesen, so begann das Ausheizen der Glühkathode, die sehr viel Gas enthielt und bei jeder erneuten Steigerung der Heiztemperatur zusammen mit den übrigen Metallteilen von neuem Gas abgab. Es wurde darum die normale Heiztemperatur bei dem Entgasungsprozeß stets überschritten. Die Quecksilberdämpfe und andere kondensierbare Gase wurden an der Apparatur und direkt vor der eigentlichen Versuchszelle mittels flüssiger Luftkühlung ausgefroren. War der Druck, der an einem üblichen Mac Leod abgelesen wurde, kleiner als $5 \cdot 10^{-5}$ mm, so konnte geprüft werden, ob die Emission ausreichend war.

Um die Gesamtemission zu messen, wurden der Schirm *S*, der Kupferzylinder *A* und der Empfänger *E* zusammengeschaltet. Die Emission betrug bei 50 Volt Anodenspannung etwa 10 Milliampere.

Verlief die Untersuchung der Apparate befriedigend, so wurden die in § 6 beschriebenen Messungen für die Kurve der Geschwindigkeitsverteilung vorgenommen, bis das Maximum sichergestellt war. Diese Messungen wurden auch nach jeder eigentlichen Versuchsreihe wiederholt. Es ergab sich, daß die mittlere Voltgeschwindigkeit innerhalb der Meßgenauigkeit (0,1 Volt) sich nicht geändert hatte.

Bei Beginn der Heizung stieg die Temperatur des Empfängers infolge der steigenden Raumtemperatur so schnell an, daß gewartet werden mußte, bis der Temperaturgang regelmäßig und gut beobachtbar wurde. War dieser Zustand des nicht weit entfernten Temperaturgleichgewichts erreicht, so wurde von 15 zu 15 Sekunden der vom Thermostrom hervorgerufene Skalenausschlag abgelesen. Der Bereich der Skalenausschläge war so gewählt, daß er ungefähr symmetrisch zur Spiegelnormalen bei dessen Ruhelage lag. Dadurch wurde erreicht, daß die infolge des verhältnismäßig geringen Skalenabstandes von 1 m sonst notwendige Reduktion auf die Bogenlänge sich erübrigte. Die Korrektur blieb bei einem Maximalausschlag von 40 mm unterhalb 0,7 Proz.

War der Temperaturgang etwa 3 Minuten lang beobachtet worden, so wurde bei bereits bestehendem Magnetfeld der Thermostromkreis unterbrochen, die Spannung angelegt und der auf den Empfänger gelangende Elektronenstrom gemessen. Die Expositionszeit betrug in der Regel 90 Sekunden. Danach wurde die Spannung wieder abgeschaltet und der Temperaturgang während weiterer 3 Minuten beobachtet. Da sowohl der Temperaturgang der Vor- als Nachperiode linear verlief, konnte durch einfache graphische Interpolation auf die Mitte der Expositionszeit der Temperaturanstieg gemessen werden. So wurden hintereinander ungefähr sechs Messungen vorgenommen. Die Zeitnahmen erfolgten mit einer Fünftelsekundenstoppuhr.

Die Auswertung der Temperaturmessungen erfolgte graphisch mittels einer Eichungskurve, welche die Leistung als Funktion der Skalenausschläge enthielt. Aus der Messung der Temperatursteigerung, des Emissionsstromes und der Expositionszeit konnte bei bekannter Wärmekapazität das Gesamtpotential leicht festgestellt werden. Vermindert um die bekannte mittlere Voltgeschwindigkeit und zweitens um das der Wärmebewegung entsprechende Potential von 0,05 Volt (vgl. § 3) lieferte es direkt das „Eintrittspotential".

So lieferte die hier näher betrachtete Meßreihe nacheinander die Werte:

4,17
4,39
4,37
4,26
4,34
4,33
4,30
im Mittel 4,31 Volt.

Zwei andere Meßreihen zu je sechs Messungen lieferten bei 50,7 Volt angelegter Spannung 4,18 Volt bzw. bei 52,6 Volt 4,24 Volt, so daß sich als Endresultat für das Eintrittspotential 4,24 Volt ergibt. Die Kondensationswärme folgt demnach zu 4,24·96494·0,239 cal pro Mol = 97800 cal.

§ 9. Fehlerbetrachtung

Eine besondere Betrachtung erfordern die verschiedenen Fehlerquellen. Solche kommen in Betracht bei der Ermittlung: a) der mittleren Voltgeschwindigkeit, b) der Wärmekapazität, c) bei der Temperaturmessung und schließlich d) bei der Strom- und e) der Zeitmessung.

Die Feststellung der mittleren Voltgeschwindigkeit wird mit dem Grad der Genauigkeit erfolgen können, mit dem es gelingt, die Feldstärke zu bestimmen. Nachdem die infolge des Abweichens von der Achsenfeldstärke notwendige Korrektur bereits in § 5 angebracht ist, bleibt, da die Windungszahl n sich sehr genau bestimmen läßt, als einzige Fehlerquelle nur die Messung des Spulenstroms übrig. Sie erfolgte mit einem sogenannten 10-Ohminstrument (Meßbereich drei Ampere), so daß der Meßfehler in der Stromstärke und damit auch in der Feldstärke kleiner als 1 Promille ist. Die mittlere Voltgeschwindigkeit ist also bis auf 2 Promille genau, d. h. bis auf 0,1 Volt.

Der Fehler bei der Ermittlung der Wärmekapazität ist nach der in § 7 vorangegangenen Erörterung kleiner als 4 Promille. Schließlich sind die Fehler bei der Temperaturmessung, der Strom- und der Zeitmessung geringer als 4 bzw. 1 bzw. 2 Promille anzusetzen.

Ist m die Masse des Empfängers, c seine spezifische Wärme, ΔT die Temperatursteigerung in der Zeit t, so gilt für die zu messende Gesamtpotentialdifferenz Φ die Beziehung:

$$\Phi = \frac{m \cdot c \cdot \Delta T}{i \cdot t},$$

als Fehler für Φ ergibt sich ± 0,6 Proz., was bei $\Phi = 50$ Volt 0,3 Volt ausmacht. Da das angelegte Potential bis auf 0,1 Volt richtig ermittelt ist, bleibt endlich als Fehler für das Eintrittspotential ± 0,4 Volt.

Es muß noch bemerkt werden, daß überall da, wo eine graphische Darstellung benutzt wurde, sie in einem solchen Maßstabe Verwendung fand, daß zu den dadurch ermittelten Größen nicht irgendwelche neuen Fehler hinzutraten.

§ 10. Zusammenfassung

Es werden eine Methode und Apparatur angegeben, die die Messung der Kondensationswärme von Elektronen gestatten.

Die aus einer Oxydkathode austretenden Elektronen werden beschleunigt und durch Blenden hindurch nach einem Metallblock abgelenkt. Zur Vermeidung der durch eine Sekundäremission bedingten Fehler ist er zu einem Faradaykäfig ausgearbeitet.

Die Erwärmung wird mit einem Kupferkonstantanthermoelement gemessen.

Die von dem Feld herrührende kinetische Energie läßt sich mittels einer durch Ablenkung hervorgerufenen spektralen Geschwindigkeitsaufteilung leicht und genau ermitteln.

Eine Vernachlässigung des Kontaktpotentials führt zu falschen Resultaten.

Bei dem Einfall in Nickel ergibt sich als Kondensationswärme, bezogen auf das Mol (97800 ± 9800) cal.

Für die Anregung zu dieser Arbeit und das fördernde, stete Interesse bin ich Hrn. Prof. Dr. **Nernst** zu großem Dank verpflichtet. Ferner möchte ich Hrn. Prof. Dr. **Wehnelt** und Hrn. Dr. **Lange** für mannigfache Ratschläge und Bemühungen danken.

Berlin, Physikalisches Institut der Universität, im Januar 1928.

(Eingegangen 3. August 1928)

4. *Die linienhafte Absorption der Chromalaunkristalle;*

von Hans Sauer[1]

(Hierzu Tafel I)

I. Einleitung

Die Absorptionsspektra fester Körper sind im allgemeinen theoretisch viel weniger zugänglich als die der Gase, da bei ihnen die Wechselwirkung der Atome untereinander in ganz anderem Maße zur Geltung kommt als im gasförmigen Zustand. Dem entspricht die Tatsache, daß die meisten Kristalle im sichtbaren und ultravioletten Spektralgebiet nur breite, verwaschene, wenig gut definierte Absorptionsstreifen besitzen. Scharfe, mehr linienhafte Absorption zeigen die Salze der seltenen Erden und die Uranyl- und Uranylalkalidoppelsalze, die man aus diesem Grunde meist zur Untersuchung der Kristallspektren herangezogen hat (1, 2). Leider stößt man aber bei allen diesen Salzen auf erhöhte Schwierigkeiten, weil es sich bei ihnen um Elemente aus den letzten Reihen des periodischen Systems handelt, bei denen die Elektronenterme schon höchst kompliziert gebaut sind, und die zudem noch in recht komplizierten Gittern von niederer Symmetrie kristallisieren.

Der Zweck dieser Arbeit sollte daher sein, an einem *möglichst einfachen* Objekt zu untersuchen:

1. inwieweit die äußersten Elektronenterme eines Atoms oder Moleküls im Kristallgitter von den anderen Gitterpartnern beeinflußt werden,

2. wie sich die Gitterschwingungen im Spektrum bemerkbar machen (20), (8).

Als einfachstes Objekt bot sich da der Chromalaun[2], der vor den seltenen Erden und Uranylsalzen folgende Vorzüge hat:

---

[1] Jenaer Dissertation.

[2] Die meisten Kristalle mit einfacher, kristallographisch und chemisch gut durchforschter Struktur, wie z. B. die Alkalihalogenide, liefern uns keine charakteristischen Absorptionslinien, da diese (wohl fast immer vom Kation herrührend), meist weit im U.V. liegen und

a) er kristallisiert regulär,

b) die Elektronenterme bei Cr sind gegenüber denen des Urans und der seltenen Erden noch relativ einfach gebaut,

c) er ermöglicht einen Vergleich der Beeinflussung durch eine große Zahl verschiedenartiger Partner im Kristallgitter.

II. Die Chromalaune

1.

Die Chromalaune sind eine isomorphe Reihe von Doppelsalzen des Chromisulfats oder Chromiselenats mit der allgemeinen Formel:

$$R^{I}Cr(SO_4)_2\cdot 12H_2O \quad \text{bzw.} \quad R^{I}Cr(SeO_4)_2\cdot 12H_2O$$

und kristallisieren regulär-dyakisdodekaedrisch. R^I kann dabei durch eines der Alkalimetalle Na, K, Rb, Cs, ferner Tl^I, (NH_4), (NH_3OH), (NH_2NH_2) und verschiedene einwertige organische Radikale vertreten sein. Die Glieder jeder der beiden Reihen sind einmal unter sich isomorph, dann aber auch die beiden Reihen von Sulfat- bzw. Selenatdodekahydraten untereinander. Der Gehalt von 12 Molen Kristallwasser ist nicht nur für den Alauncharakter der Verbindungen charakteristisch, sondern, wie sich aus Untersuchungen über die Kristallstruktur (4, 5, 6, 7, 8) ergibt, eine notwendige Bedingung für die Stabilität des Kristallgitters.

Die Chromalaune kristallisieren aus ihrer in der Kälte bereiteten, frischen, blauvioletten Lösung alle als äußerlich fast schwarze Oktaeder aus, bis auf den NaCr-Alaun, der sich nur als warzenförmiger Körper abscheidet und deshalb von der Untersuchung ausgeschlossen werden mußte. In dünner Schicht sind die Kristalle rubinrot durchsichtig.

2. Die Darstellung der Chromalaune

A. Allgemeine Vorbemerkungen

Zur Darstellung der Chromalaune wurden im allgemeinen zwei Verfahren verwandt:

a) es wurde eine schwefelsaure oder selensaure Lösung des entsprechenden Bichromats mit Alkohol reduziert. Damit sich

---

durch die kontinuierliche Absorption des Anions überdeckt werden. Man ist daher genötigt, geeignete Salze mit Kationen aus der Reihe der Übergangselemente zu suchen, wie bereits von Joos (3) näher ausgeführt wurde.

dabei keine grüne Lösung bildete, mußte eine Erwärmung durch Eiskühlung vermieden werden;

b) es wurde eine violette Chromisulfat- bzw. Selenatlösung mit der äquivalenten Menge des Alkalisulfats oder Selenats versetzt und auskristallisiert, wobei ebenfalls eine Erwärmung über etwa 20—25° C möglichst zu vermeiden war.

Bei dem zweiten Verfahren bildete zunächst eine Hauptschwierigkeit die Darstellung eines reinen violetten Chromisulfates. Es wurden die verschiedensten Verfahren angewandt (Literatur vgl. Abegg IV, 1 sowie Weinland und Krebs (9). Am geeignetsten erwies sich die Darstellung durch direktes Ausfällen aus einer konzentrierten Chrominitratlösung mit konzentrierter Schwefelsäure. Die Reinigung erfolgte durch 7—8maliges Auswaschen mit Alkohol und scharfem Absaugen auf der Nutsche (das letzte Filtrat war vollkommen klar). Proben auf HNO_3 fielen nach dieser wochenlang dauernden Reinigung negativ aus. Die Ausbeute an *violettem* Chromisulfat war bei diesem Verfahren relativ hoch, sie betrug bis zu 70 Proz. Nach den anderen Verfahren ging meist ein großer Teil des Chromisulfates in die grüne Modifikation über, deren Lösungen nach Mischung mit den Alkalisulfaten nicht auskristallisieren, sondern allmählich immer mehr Wasser verlieren, um schließlich zu einer grünen Schmiere zu erstarren.

Die Züchtung der Kristalle erfolgte durch langsame Verdunstung der Lösung bei Zimmertemperatur. Da ein Teil der Salze, vor allem die Sulfate und Bichromate von Rb, Cs und Tl, sehr schwer löslich ist, bei der Kristallisation also große Mengen Wasser verdunstet werden müssen, andererseits aber auch eine Erwärmung wegen der Umwandlung in die grüne Lösung nicht möglich war, wurde bei diesen schwerlöslichen Alaunen die Verdunstung im Vakuum vorgenommen (etwa 25 mm Hg). Diese Beschleunigung der Verdunstung erwies sich auch deswegen vorteilhaft, weil bei einigen Alaunen die Umwandlung in die grüne Modifikation schon bei Zimmertemperatur erfolgt, so daß die Vakuumverdunstung dann eine Erhöhung der Ausbeute zur Folge hat.

Wesentlich für den Erfolg der Arbeit war die Gewinnung optisch homogener, in der Durchsicht vollkommen klarer Kristalle, aus denen sich zur Untersuchung geeignete Plättchen von 1—6 mm Dicke herausschneiden ließen. Die Bedingung dafür war die Verwendung reiner Lösungen (mehrfache Umkristallisation) und vor allem möglichste Konstanz der Temperatur, richtiger eigentlich die Wachstumsgeschwindigkeit, jedoch war selbst bei größter Sorgfalt in dieser Hinsicht der Erfolg nicht immer gewiß. Inhomogene Stücke konnten nicht nur wegen ihrer geringen Durchlässigkeit nicht verwandt werden, sondern auch, weil sie bei Abkühlung auf — 190° C zersprangen. Bis auf das Ammoniumchromselenat ließen sich jedoch von jedem Alaun Stücke finden, die selbst eine mehrmalige Abkühlung auf diese Temperatur vertrugen. An der Luft waren einige der Alaune nur schlecht haltbar, da sie durch Wasserabgabe zerfielen; sie wurden dann in einem Esxikkator über ihrer Lösung aufbewahrt oder durch einen Kollodiumüberzug bis zur Verwendung geschützt.

Die herausgesägten klaren Stücke wurden mittels Schmirgel und wenig Wasser zu planparallelen Plättchen der gewünschten Dicke geschliffen und auf einem Polierleder, auf das eine geringe Menge Polierrot aufgetragen war, kurz nachpoliert. Infolge der geringen Härte erübrigte sich der Polierrotzusatz in den meisten Fällen.

B. Übersicht über die Darstellung der Sulfate

1. *Kaliumchromalaun* (*Sulfat*);

a) Aus käuflichen Kristallen klare Stücke herausgesucht und herausgesägt;

b) käuflicher Chromalaun mehrere Male umkristallisiert (selbst gezüchtet);

c) zur Kontrolle Kristalle verschiedenster Herkunft, z. B. Kristalle aus Chromsäureelementen, verwandt.

2. *Ammoniumchromalaun* (*Sulfat*): wie 1.

3. *Rubidium-Chromalaun* (*Sulfat*): Einen brauchbaren Kristall verdanke ich Hrn. Prof. Spangenberg-Kiel, dem ich an dieser Stelle meinen ergebensten Dank aussprechen möchte.

4. *Cäsium-Chromalaun* (*Sulfat*): Einige Kristalle erhielt ich von dem Kristallzüchter C. Goldbach-Zell (Bad), die leider optisch nicht sehr homogen waren infolge der geringen Löslichkeit der Cäsiumsalze; sie konnten daher nur in dünnen Schichten untersucht werden.

5. *Thallium-Chromalaun* (*Sulfat*): selbst dargestellt und gezüchtet; eine violette Chromisulfatlösung wurde mit der äquivalenten Menge von Thalliumsulfat versetzt und aus-

kristallisiert (Tl_2SO_4 von Kahlbaum). Die Hauptschwierigkeit bestand in der Darstellung eines reinen violetten Chromisulfates. Zur Beschleunigung der Kristallisation Verdunstung bei Unterdruck.

6. *Hydroxylamin-Chromalaun* (*Sulfat*): Selbst dargestellt durch Mischung der Komponenten unter Verwendung des Hydroxylaminsulfats von Merck. Schwierigkeiten in der Erzielung genügend großer Kristalle.

7. *Methylamin-Chromalaun* (*Sulfat*): Selbst dargestellt durch Mischung der Komponenten. Genügend große Kristalle verhältnismäßig leicht zu erzielen, diese springen aber bei der Temperatur der flüssigen Luft.

8. *Äthylamin-Chromalaun* (*Sulfat*): Versuch der Darstellung durch Mischung der Komponenten. Es gelang nicht, zur Untersuchung geeignete Kristalle zu erzielen.

9. *Hydrazin-Chromalaun* (*Sulfat*): Versuch der Darstellung durch Mischung der Komponenten, dabei zunächst Darstellung des Hydrazin-(I)-sulfates aus käuflichem (II)-Sulfat nach dem Verfahren von F. Sommer und K. Weise (10). Es gelang nicht, zur Untersuchung geeignete Kristalle zu erzielen.

10. *Natrium-Chromalaun* (*Sulfat*): Versuch der Darstellung a) durch Reduktion einer Na-Bichromatlösung mit der entsprechenden Menge Schwefelsäure mit Alkohol bei sorgfältiger Vermeidung einer Erwärmung über 20° C; b) durch Mischung der Lösungen der Komponenten. Die schon früher mehrfach vergeblich versuchte Darstellung gelang nicht (Literatur vgl. Abegg IV, 1). Ebensowenig gelang es durch Zusatz von Kaliumchromalaun brauchbare Mischkristalle zu erzielen, es kristallisierten stets die reinen Kaliumchromalaunkristalle aus, die auch in ihrem Absorptionsspektrum genau mit den nach 1. dargestellten K-Alaunen übereinstimmten.

C. Übersicht über die Darstellung der Selenate

1. *Kalium-Chromalaun* (*Selenat*): Darstellung durch Reduktion einer mit Selensäure (Merck) versetzten Kaliumbichromatlösung mit Alkohol unter guter Eiskühlung. Zum Teil Beschleunigung der Kristallisation durch Vakuumverdunstung, dabei leicht Übergang in die grüne Modifikation.

2. *Ammoniumchromalaun* (*Selenat*): Darstellung wie unter 1. beschrieben. Schöne Kristalle leicht zu erhalten, diese springen aber bei Abkühlung auf Temperatur der flüssigen Luft. Auf-

nahmen waren daher nur möglich bei der Temperatur der CO_2-Schnee-Äthermischung (— 78° C).

3. *Rubidium-Chromalaun* (*Selenat*): Darstellung durch Reduktion des Bichromats. Das Rubidiumbichromat wurde zunächst aus Rb-Hydroxyd und Chromtrioxyd (beide von Merck) dargestellt.

4. *Thallochromalaun* (*Selenat*): Zunächst Darstellung von Tl-Selenat aus Tl-Carbonat (Merck) und Selensäure (Merck), ebenso von Chromiselenat (violett) aus Chromtrioxyd und Selensäure unter guter Eiskühlung, darauf wurden die Lösungen gemischt und der Alaun auskristallisiert. Der bequemere Weg über das Bichromat konnte nicht gewählt werden, da dieses zu schwer löslich ist. Wegen der Schwerlöslichkeit wurde die Verdunstung im Vakuum vorgenommen.

5. *Natriumchromalaun* (*Selenat*): Die Darstellung wurde versucht auf dem Wege über das Natriumbichromat, es waren keine Kristalle zu erzielen.

6. *Methylaminchromalaun* (*Selenat*): Die Darstellung erfolgte durch Mischung der Komponenten (Chromiselenat wie unter 4. beschrieben hergestellt), es gelang nicht, brauchbare Kristalle zu erzielen.

III. Die Versuchsanordnung

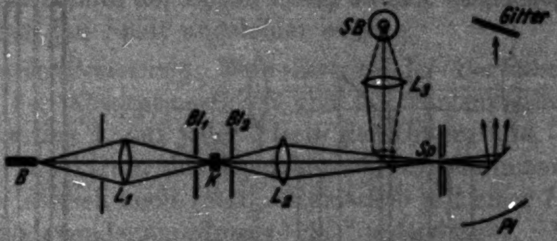
1. *Spektroskop*: Nach Absorptionsstreifen wurde zunächst mit einem kleinen Handspektroskop gesucht, da bei Zimmertemperatur die breiten, verwaschenen Linien mit einem stark dispergierenden Spektralapparat subjektiv kaum wahrzunehmen sind. Die eigentlichen Absorptionsaufnahmen erfolgten mit einem kleinen Rowlandgitter von 180 cm Radius und einem Auflösungsvermögen von 28400 in der 1. Ordnung. Die Dispersion betrug in der 1. Ordnung etwa 9,38 ÅE pro Millimeter; sie erwies sich als gerade geeignet für die vorliegende Untersuchung. Die 2. Ordnung wurde nur noch zur speziellen Untersuchung einiger besonders scharfer Liniengebilde verwandt. Der Vorteil des Arbeitens in der 1. Ordnung war, daß das ganze Linienspektrum eines Alauns zusammen mit den Intensitätsmarken auf einer Platte erhalten wurde, und daß der Charakter der Banden auf den Aufnahmen schon subjektiv zu erkennen war. Das Gitter war montiert in der Eagleschen Aufstellung. Die Abweichung von der Proportionalität trat

kaum störend in Erscheinung, da genügend Vergleichslinien vorhanden waren, zwischen denen mit Sicherheit interpoliert werden konnte. In der 1. Ordnung konnte bei linearer Interpolation zwischen zwei Linien, die einen Abstand von 10 mm (etwa 94 ÅE) haben, ein größter Fehler von 0,009 mm = 0,103 ÅE auftreten, es standen jedoch stets enger benachbarte Vergleichslinien zur Verfügung oder es wurde — vor allem in der 2. Ordnung — die Differenz δ zwischen dem linear interpolierten λ_x und seinem wahren Wert aus der Näherungsformel

$$\delta = a\,(\lambda_1 - \lambda_x) - b\,(\lambda_1 - \lambda_x)^2$$

berechnet, die jedoch nur unwesentliche Korrekturen ergab.

Geister: Wie sich aus Aufnahmen von Emissionslinien ergab, waren die Geister so schwach, daß durch sie keine Störung der wahren Intensitätsverteilung befürchtet zu werden brauchte. Hinzu kommt noch, daß das Intensitätsverhältnis zwischen kontinuierlichem Untergrund und Bandenmaximum 1 : 10 bis 1 : 20 bei der Gradation der verwandten Platten nicht übersteigen durfte, damit die Schwärzung sich in photometrisch gut erfaßbaren Grenzen hielt. In der 2. Ordnung (von dieser war nur die eine Seite gut brauchbar) waren die Geister der Emissionslinien zwar wesentlich stärker, es machten sich jedoch an Photometrierungen der starken Hauptlinien noch keine Unterschiede gegen Photometrierungen derselben Bande aus Aufnahmen in der 1. Ordnung bemerkbar.



Schema des Strahlenganges (Aufsicht)
Fig. 1

2. *Der Strahlengang* ist aus der schematischen Fig. 1 ersichtlich. Der Kohlebogen *B* wurde durch einen aplanatischen Kondensor L_1 auf den Kristall abgebildet, und dieser wiederum mit der Linse L_2 auf den Spalt *Sp* des Gitters. Die Blenden Bl_1 und Bl_2 verhinderten, daß seitlich am Kristall vorbeigehende Strahlen den Spalt treffen konnten.

3. *Lichtquelle*: Als kontinuierliche Lichtquelle diente eine Zeiss'sche automatisch regulierende Bogenlampe (*B*), die mit etwa 6 Amp. brannte. Verwandt wurden gewöhnliche Homogenkohlen, die im Bereich von 6200—6800 ÅE ein genügend kontinuierliches Spektrum liefern.

4. *Einschaltung der zu untersuchenden Kristalle*: Für die Untersuchung bei verschiedenen Temperaturen wurden die Kristallplättchen in kleine Fiberrähmchen eingekittet — besonders brauchbar erwies sich hierfür der in der Zahntechnik gebräuchliche Zinkoxyd-Phosphorsäurekitt — und dann zwischen zwei Quarzprismen gebracht, die etwa zur Hälfte in ein Dewarsches Gefäß mit flüssiger Luft oder mit einer Kältemischung hineintauchten (vgl. Fig. 2). Daß hierbei die Kristalle wirklich die Temperatur der flüssigen Luft annahmen, wurde wiederholt durch eingeführte Thermoelemente kontrolliert. Das Dewargefäß war oben gut zugedeckt, ein Beschlagen der oberen Prismenflächen wurde durch Anblasen mit dem warmen Luftstrom eines „Fön" vermieden.

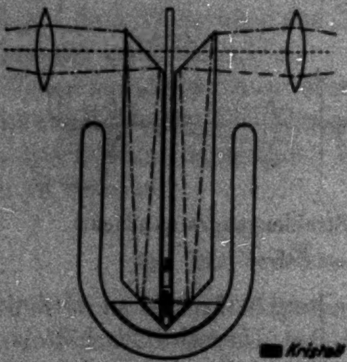


Fig. 2

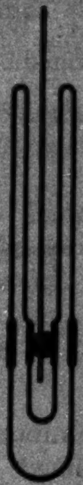


Fig. 3

Als das eine der Quarzprismen zersprang, nachdem es mehrere hundert Male die Abkühlung auf — 190° C vertragen hatte, wurden die Kristalle in ein besonderes kleines Dewargefäß mit planparallelen Fenstern gebracht, wo sie direkt mit der flüssigen Luft in Berührung kamen (vgl. Fig. 3). Das Gefäß war bis auf die Fenster innen chemisch versilbert, gut evakuiert und dann abgeschmolzen worden, es trat dann kein störendes Beschlagen der Fenster auf, der Verbrauch an flüssiger Luft hielt sich in sehr mäßigen Grenzen. Die Absorption durch die flüssige Luft störte in dem untersuchten Spektralbereich nicht, sie wurde außerdem dadurch berücksichtigt, daß bei der Aufnahme des kontinuierlichen Untergrundes das Licht eine gleich dicke Schicht der flüssigen Luft durchlaufen mußte. Beide Verfahren erwiesen sich als ungefähr gleich zweckmäßig.

5. *Vergleichswellenlängen*: Als Vergleichsspektren dienten die Bogenspektren von Ca und Ba, die mittels einer im Institut gebauten Salzbogenlampe (*SB*) [ähnlich der von Salb (11) beschriebenen] erzeugt wurden. Durch ein in den Strahlengang etwa am Ort der horizontalen Brennlinie einzuschaltendes Pentaprisma konnte der Bogen dieser seitlich stehenden Lampe ebenfalls auf den Spalt abgebildet werden.

6. *Intensitätsmessung*: Zum Zwecke der Bestimmung der Intensität der Absorptionslinien und der kontinuierlichen Absorption wurden 1. auf jeder Platte der Untergrund (das kontinuierliche Spektrum des Kohlebogens) aufgenommen, 2. auf jede Platte seitlich noch Intensitätsmarken mit einer Hansenschen Stufenblendenanordnung (12) aufgedruckt. Um Unabhängigkeit von den Plattenkonstanten zu erzielen, wurden die Belichtungszeiten für alle drei Aufnahmen, das eigentliche Absorptionsspektrum sowohl als auch für die beiden Vergleichsintensitäten durch geeignete Filter gleich gemacht, für deren Überlassung ich Hrn. Dr. H. Kessler von der Firma C. Zeiss (Jena) zu Dank verpflichtet bin; aus dem gleichen Grunde mußte für die Intensitätsmarken ein Farbfilter angewandt werden, als solches diente die Lösung eines Chromalauns, die bei genügender Konzentration ebenfalls nur ein eng begrenztes Gebiet im Rot durchläßt. Die benutzte Stufenblende ist bereits von Schachtschabel (14) beschrieben, ihre Blendenausschnitte und damit die Intensitäten variieren im Verhältnis 1:50.

7. *Platten und Belichtung, Entwicklung*: Für die Aufnahmen wurden nach einigen Vorversuchen ausschließlich die „Agfa"-Panchromatischen Platten verwandt, die in dem hauptsächlich in Betracht kommenden Intervall von 6200—6700 ÅE genügend empfindlich sind und sich vor allem für die Photometrierung infolge ihrer Gleichmäßigkeit geeigneter erwiesen wie z. B. selbstsensibilisierte Platten.

Die Belichtungszeit betrug, unter der Voraussetzung genügend klarer und großer Kristalle, 5 Minuten, so daß die Schwankungen der Zimmertemperatur praktisch zu vernachlässigen waren. In Ausnahmefällen, sei es, daß nur sehr kleine brauchbare Kristalle zu erzielen waren oder Aufnahmen von Banden im Breiche zunehmender kontinuierlicher Absorption versucht wurden, stieg sie bis auf eine Stunde.

Die Entwicklung erfolgte in einem normalen Rodinalentwickler vollständig im Dunkeln, mit einer für sämtliche Aufnahmen konstanten Entwicklungszeit von 5 Minuten.

Die Bestimmung der kontinuierlichen Absorption in dem roten Durchlässigkeitsgebiet, in dem die untersuchten Banden liegen, erfolgte aus den mit der oben beschriebenen Anordnung gewonnenen Aufnahmen. Um jedoch einen ungefähren Überblick über deren Verlauf im ganzen sichtbaren Bereich zu gewinnen, wurde die Untersuchung ergänzt durch die Messung der kontinuierlichen Absorption des $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ bei Zimmertemperatur mit einem Spektralphotometer nach König und Martens (13), für dessen leihweise Überlassung ich an dieser Stelle Hrn. Geheimrat Prof. Dr. Zenneck, Technische Hochschule München, meinen wärmsten Dank aussprechen möchte. Die auf 1—2 mm Dicke vorgeschliffenen Plättchen wurden, da nur mit sehr geringen Dicken gearbeitet werden konnte, mit Kanadabalsam auf Objektträger aufgekittet, weiter abgeschliffen und mit einem Deckglas versehen, um einen zu raschen Zerfall zu verhüten. Um den Reflexionsverlust nach Möglichkeit auszuschalten, wurden in die zu vergleichenden Strahlengänge je 2 Plättchen verschiedener Dicke gebracht und die Absorption der Differenz ihrer Dicken gemessen.

IV. Gang einer Aufnahme

Vor jeder Aufnahmereihe wurde die Justierung des Gitters okular nachgeprüft; darauf wurde der Kristall nochmals nachpoliert, seine Dicke mit einem Zeissschen Mikrometer gemessen und das Plättchen dann mit einem schnell erstarrenden Kitt in ein Fiberrähmchen eingekittet. Nachdem das Dewargefäß mit flüssiger Luft oder einer Kältemischung gefüllt war, wurde der Kristall langsam in dieses eingeführt und zunächst wieder okular beobachtet. In vielen Fällen war der Kristall dann schon so stark gesprungen, daß eine Aufnahme zwecklos erschien und der Versuch mit einem anderen Kristall wiederholt werden mußte. Bisweilen sprang auch der Kristall, aber es blieb ein größeres Stück von Sprüngen frei, das dann auf den Spalt abgebildet wurde. Dann wurde die Kassette eingeschoben, erst eine Aufnahme des Vergleichsspektrums gemacht, dann die des Absorptionsspektrums, darauf wieder das Vergleichsspektrum usf. Zwischendurch mußte verschiedene Male flüssige Luft nachgefüllt werden. Dann wurde der Kristall wieder herausgezogen und der kontinuierliche Untergrund aufgenommen, eventuell unter Vorsatz eines Filters zur Erzielung der gleichen Belichtungszeit. Zuletzt wurden dann noch die Intensitätsmarken aufgedruckt. Falls mit dem gleichen Kristall noch eine weitere Aufnahmereihe hergestellt werden sollte, wurde er bis zum Einlegen einer neuen Platte in der flüssigen Luft behalten, da eine Erwärmung und darauffolgende wiederholte zweite Abkühlung Veranlassung zu weiteren Sprüngen gab. Wenn durch vorhergegangene Aufnahmen festgestellt war, daß keine der Linien des Vergleichsspektrums mit einer der interessierenden Banden zusammenfiel und sicher stand, daß der Vergleichsbogen keine kontinuierliche Emission aufwies, wurden bisweilen auch die Aufnahmen des Vergleichsspektrums direkt auf das Absorptionsspektrum aufgedruckt ohne Verschieben der Kassettenführung.

V. Die Auswertung der Aufnahmen

A. *Zur Bestimmung der Wellenlängen der Absorptionslinien*: Eine direkte Ausmessung der Abstände der Linienmaxima von den Vergleichslinien unter dem Komparator war infolge deren Breite nicht möglich. Für einen vorläufigen Überblick wurden daher die Orte der Linienmaxima unter einer binokularen Lupe schwacher Vergrößerung punktiert und dann unter dem Komparator ausgemessen. Die endgültige Ausmessung erfolgte mit einem Zeissschen Registrierphotometer, das sich durch die Möglichkeit der Wahl beliebiger Übersetzungsverhältnisse, Verwendung schmaler, langer Spalte bei gleichzeitig hoher Empfindlichkeit und Konstanz für diesen Zweck besonders eignete. Die Photometrierung erfolgte auf Platten im Format 9 × 18 cm, die dann unter einem großen Komparator auf etwa $^1/_{100}$ mm genau ausgemessen wurden. Da bei einigen Aufnahmen stets dem Absorptionsspektrum das Vergleichsspektrum überlagert wurde (vgl. „Gang einer Aufnahme"), die Vergleichslinien also gleich mitphotometriert wurden, war es meist möglich, auf die Abstandsmessung von später angebrachten Marken aus zu verzichten, die zudem leicht eine neue Fehlerquelle bei der Bestimmung der absoluten Wellenlänge (wenn auch nicht bei der Bestimmung der Abstände der Banden untereinander) bilden. Durch Photometrierung von Aufnahmen mit verschiedenen Kristalldicken und deren Auswertung zu verschiedenen Zeiten wurde versucht, einen persönlichen Faktor bei der Messung unter dem Komparator nach Möglichkeit auszuschalten.

B. Zur *Bestimmung der Intensitätsverhältnisse* wurden bei der Photometrierung die auf jeder Platte befindlichen Intensitätsmarken in einem Zuge mitphotometriert. Zur Kontrolle der Konstanz der Photometerausschläge wurde die Bewegungsrichtung kommutiert. Eine weitere Kontrolle war die wiederholte Photometrierung ein und derselben Aufnahmen zu verschiedenen Zeiten und zum Teil auch mit verschiedenen Photometern, die das gleiche Ergebnis lieferte. Die mittels des Komparators ermittelten Ordinaten der Registrierkurven wurden nach dem von Schachtschabel (14) beschriebenen Verfahren in Intensitätsverhältnisse umgerechnet und daraus die Absorptionskoeffizienten für eine größere Zahl von Kurvenpunkten ermittelt.

Für die charakteristischen Linien (I, II) wurden dann die Absorptionskoeffizienten auf Millimeterpapier aufgetragen in Abhängigkeit von ν ($\sec^{-1}$) als Abszisse und deren Fläche mit einem Polarplanimeter ausgewertet, für dessen Überlassung ich Hrn. Prof. Dr. M. Winkelmann-Jena zu größtem Danke verpflichtet bin. Das Integral $\int_{\infty}^{0} k(\nu)\, d\nu$ lieferte dann mittels der Beziehung (vgl. Joos, Hdb. d. Experimentalphysik XXI, 102):

$$\mathfrak{N} = \frac{c \cdot m}{\pi \cdot e^2} \int_0^\infty k(\nu)\, d\nu$$

die Zahl $\mathfrak{N}$ der klassischen Ersatzoszillatoren pro Kubikzentimeter. Aus der bekannten Dichte folgte dann auch das Verhältnis $\mathfrak{N}/N$ (wo N die Zahl der Moleküle bzw. Chromatome im Kubikzentimeter ist).

VI. Fehlerquellen und Meßgenauigkeit

A. Wellenlängenbestimmung

Da die Ausmessung photometrisch erfolgte, so kommen nur die *Fehler bei der Photometrierung* in Frage. Die Spaltbreite bei der Photometrierung wurde im allgemeinen so eng gewählt, daß dadurch eine Verlagerung des Maximums der zum Teil unsymmetrischen Linien nicht zu befürchten war. Durch eine genügende Länge des Photometerspaltes konnte die durchleuchtete Fläche jedoch meist noch so groß gehalten werden (0,1—0,2 qmm), daß die Störungen durch das Plattenkorn ziemlich unterdrückt wurden.

Die Strichbreite der Registrierkurven betrug in der oberen Hälfte der stärkeren Linien etwa 0,1 mm; das Übersetzungsverhältnis wurde so gewählt, daß die Registrierungen des Hauptdubletts Kurven mit einem Abszissenmaßstab von 0,25 ÅE pro Millimeter, die der übrigen Linien solche von etwa 3 Å.-E pro Millimeter ergaben. Die wiederholte Photometrierung ein und derselben Aufnahmen zu ganz verschiedenen Zeiten und deren Ausmessung ergab dann Werte, die nicht nur unter sich, sondern auch mit denen anderer Aufnahmen auf ± 0,1 bzw. ± 0,3 ÅE übereinstimmten. Wie nebenbei bemerkt sei, entspricht dies einer Meßgenauigkeit von etwa $^1/_{10}$ bis $^1/_{20}$ der Halbwertsbreite der betreffenden Linien. Eine weitere Erhöhung der Genauigkeit der Ausmessung, die mit Hilfe des Registrierphotometers durchaus möglich gewesen wäre, war einesteils wegen der relativ großen Breite der Banden, andererseits wegen der durch das Auflösungsvermögen des Gitters gezogenen Grenze als zwecklos unterlassen worden.

Dublettabstand: Der Einfluß des Trübungs-, Entwicklungs- und Abstoßungseffekts ist nach allem bis jetzt Bekanntem so gering, daß er weit unter der oben betrachteten Meßgenauigkeit liegt. Ein großer Teil der Linien wird bei der Temperatur der flüssigen Luft bereits in symmetrische, manchmal auch unsymmetrische Dubletts aufgelöst, teils in eine beginnende Auflösung auch nur angedeutet. Da die Aufspaltung auch in günstigen Fällen nur ungefähr von gleicher Größe wie die Halbwertsbreite ist, wird die Intensitätsverteilung jeder Komponente durch die der anderen beeinflußt werden, und die photometrisch allein erfaßbare Summationskurve der beiden Absorptionskoeffizienten liefert uns dann im allgemeinen einen zu kleinen Wert für den Dublettabstand (Schrumpfungseffekt). Unter der Voraussetzung, daß die ungestörten Einzellinien selbst symmetrisch sind, läßt sich an den gemessenen Werten eine Korrektur anbringen, für die Hansen (15) eine Tabelle aufgestellt hat. Da bei den untersuchten Linien diese Voraussetzung im allgemeinen wohl nicht erfüllt ist, wurden die unkorrigierten Werte angegeben.

B. Intensitätsverhältnisse

1. *der Absorptionsbanden*: Der Genauigkeit der Bestimmung der Fläche des Absorptionskoeffizienten ist eine Grenze dadurch gesetzt, daß diese Fläche begrenzt wird durch die Kurve des Absorptionskoeffizienten der kontinuierlichen Absorption, deren Verlauf nur durch eine ziemlich grobe zeichnerische Verbindung der Absorptionsminima angenähert werden konnte. Wie sich aus dem Vergleich verschiedener voneinander unabhängiger Ausmessungen ergibt, dürfte die Angabe über die Größe des Integrals $\int_{\infty}^{0} k(\nu)\, d\nu$ mit einem größten Fehler von ± 10 Proz. behaftet sein. Die übrigen Fehler sind demgegenüber zu vernachlässigen, wie Fehler bei der Photometrierung, Schwankungen der Lichtquelle, Plattenfehler, Fehler der Stufenblende usw.

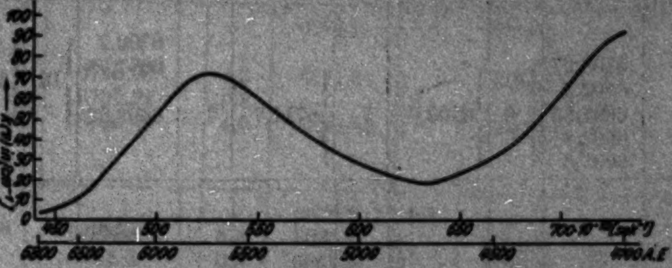
2. *der kontinuierlichen Absorption*: Die Bestimmung der kontinuierlichen Absorption war auf dem beschriebenen photographisch-photometrischen Wege nur größenordnungsmäßig möglich, da das bei der Abkühlung auf tiefere Temperaturen stets mehr oder weniger erfolgende Zerspringen der Kristalle eine exakte Ermittelung des Verhältnisses der hindurchgegangenen Intensität zur aufgefallenen ausschloß; eine Eliminierung des Reflexionsverlustes durch Bildung der Differenz der Absorptionen zweier verschieden dicker Plättchen war ebenfalls nicht möglich, da das dickere Plättchen stets auch in stärkerem Maße zersprang. Bei der Messung der kontinuierlichen Absorption mit dem Spektralphotometer, bei der der Reflexionsverlust ausgeschaltet wurde, dürfte die Fehlergrenze etwa ± 10 Proz. betragen.

VII. Ergebnisse

A. Kontinuierliche Absorption

Die festen Chromalaune absorbieren im sichtbaren Gebiet nahezu vollständig bis auf eine relativ kleine Stelle im Rot von etwa 6300—6800 ÅE. Das Ergebnis der Ausmessung der kontinuierlichen Absorption mit dem König-Martens-Photometer ist zusammengestellt in Kurve 28; die Ordinaten der Kurve sind direkt die Absorptionskoeffizienten $k(\nu)$ in (cm^{-1}), wo $k(\nu)$ definiert ist durch $J = J_0 \cdot e^{-k(\nu) \cdot x}$ und J_0 die aufgefallene Intensität, J die hindurchgefallene Intensität, x die Dicke der Kristalle in Zentimetern bedeutet.

Die Absorption erreicht ein erstes Maximum etwa bei 5700 ÅE., geht dann bei 4750 ÅE durch ein flaches Minimum, um nach kürzeren Wellenlängen erneut stark anzusteigen bis zur Grenze der Sichtbarkeit. Bemerkenswert ist die genaue Übereinstimmung dieser Kurve mit der des Absorptionskoeffizienten des Ions ($\mathrm{Cr(H_2O)_6}$)$^{\cdots}$ in der Lösung (16), sowohl in bezug auf Lage des Maximums und Minimums als auch deren Intensitätsverhältnis. Die Absolutwerte der Absorptionskoeffizienten sind allerdings bei dem festen Kristall etwa 50 Proz. höher. Das Durchlässigkeitsgebiet im Rot ist nun von Absorptionsstreifen durchzogen, denen die Untersuchung in erster Linie galt.



Kontinuierliche Absorption des $\mathrm{KCr(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O}$ bei $t = +18$ C
Kurve 28

B. Linienhafte Absorption

1. *Allgemeines*: Die Ergebnisse der Ausmessung sind zusammengestellt in Tab. 1—3, die die Wellenlängen in Luft der bei den verschiedenen Alaunen gefundenen Absorptionslinien bei den drei Temperaturen — 190° C, — 78° C und + 18° C enthalten.

Die Intensitäten sind in der üblichen Weise durch die Zahlen 1—10 ausgedrückt, wobei 10 der stärksten Linie zukommt, und sind für das Spektrum des RbCr-Selenats exakt durch Ausplanimetrieren der Flächen des Absorptionskoeffi-

Ta

Wellenlängenverzeichnis der Absorptions

	$KCr(SO_4)_2 \cdot 12aq$		$KCr(SO_4)_2 \cdot 12aq$		$KCr(SO_4)_2 \cdot 12aq$		$NH_4Cr(SO_4)_2 \cdot 12aq$		$NH_4Cr(SO_4)_2 \cdot 12aq$	
	$t =$ − 190° C		$t =$ − 78° C		$t =$ + 18° C		$t =$ − 190° C		$t =$ − 78° C	
			6860,7	0,5	6865	0,5			6857	0,5
			6802,1	1	6804	1			6794	1
	6726,7	0,1					6732	0,3		
1*										
a*							6700,2			
I	6708,67						6697,78	10		
a	6702,4								6701,6	8
II	6697,85	9	6709,0	7	6711,7	7	6693,22			
b	6693,8									
c	6691,6									
1										
2							6672,8	1	6678,0	0,5
(2a)										
3										
4										
5	6643,3	1					6633,3	2		
(5a)										
6	6624,3	0,5								
6a										
7	6613,9	7	6626,7	10	6628,9	10	6610,0	8	6619,2	10
8										
9	6592,0	1	6603,6	1			6590,7	1	6597,0	0,5
10										
11/12	6551,8	10	6568,9	6	6571,3	6	6552,0	10	6561,7	7
13	6500,9	0,5								
14	6490,5	0,6								
15	6481,9	0,6					6481,9	0,2		
16	6467,8 6461,8	1					6466,0	0,5		
17/18	6452,6	6					6454,4	8	6457,6	3
19							6435,2	0,5		
20										
21	6421,2	0,2					6420,7	1		
22										
23										
24										
28										
29										
30										
31										

belle 1

linien der Chromalaune (Sulfate)

$NH_4Cr(SO_4)_2 \cdot 12aq$		$(NH_3OH)Cr(SO_4)_2 \cdot 12aq$		$RbCr(SO_4)_2 \cdot 12aq$		$TlCr(SO_4)_2 \cdot 12aq$		
$t =$ + 18° C		$t =$ − 190° C		$t =$ − 190° C		$t =$ − 190° C		
6800	1							
6708,0	7	6712,80 6707,98 6702,60	4,3 0,8 4,0	6704,0 6691,77 6690,87	0,1 7	6704,2 6693,00 6691,95	0,8 7	1* a* I a II b c
6623,0	10	6685,8 6675,3 6662,1 6654,8 6644,8 6639,8 6636,0 6626,7 6618,0	0,5 0,5 0,5 0,5 1 1 0,5 3 4	6679,3 6668,4 6662,5 6645,7 6638,5 6627,3 6625,5 6620,3 6612,9 6605,0 6601,0	0,2 2 0,2 2 2 1,5 1 9	6668,0 6663,0 6649,6 6640,1 6628,7 6621,0 6615,4 6606,0 6601,8	2 0,4 2 2 1,0 1,5 9	1 2 (2a) 3 4 5 (5a) 6 (6a) 7 8
6567,0	6	6592,4 6562,2	10	6584,5 6574,3 6547,7	3 1 10	6585,1 6574,8 6548,6	3 1 10	9 10 11/12
		6515,6 6501,4 6491,7 6468,2 6462,0 6458,1	0,5 1,0 0,8 9	6495,0 6477,7 6462,8 6449,4	1 1,6 1,4 7	6495,8 6478,6 6464,3 6450,7	1 1,5 1,5 7	13 14 15 16 17/18
		6446,9 6428,7	0,5 0,3	6435,7 6427,8 6417,3 6362,3 6343,3 6308 6296 6275 6253	0,6 0,1 1,5 1 1 0,8 0,8 0,5 0,2	6437,0 6418,9 6363,6 6344,6	0,6 1,5 1 1	19 20 21 22 23 24 28 29 30 31

Ta-

Wellenlängenverzeichnis der Absorptions-

	$KCr(SeO_4)_2 \cdot 12H_2O$		$RbCr(SeO_4)_2 \cdot 12H_2O$		$TlCr(SeO_4)_2 \cdot 12H_2O$	
	$t = -190^\circ$ C		$t = -190^\circ$ C		$t = -190^\circ$ C	
4*	6761		6752	0,5		
3*	6751					
2*	6735		6728	0,4		
1*	6725					
I	6710,19		6701,03	7,1	6701,27	
II	6708,37		6699,04		6699,14	
1	6694,6		6686,4	0,3		
2	6683,0		6675,8	0,8	6675,3	
3	6670,7		6660,3	0,3	6660,9	
4	6660,0		6650,8	1,3	6651,3	
5	6644,7		6635,8	2,2	6636,8	
6	6638,0		6630,7	1,6		
7	6627,9	*uk*	6616,6	9,7		*ul*
8			6614,5		6614,8	
9	6606,3		6595,0	1,9	6595,0	
10	6595,5		6585,2	0,8	6586,5	
11	6570,5	}	6561,1	10,0	6561,6	}
12	6564,9		6557,0		6556,5	
13	6554,6		6545,2	1,0	6545,4	
14	6519,5		6511,1	1,3	6511,3	
15	6494,2		6485,2	1,3	6484,8	
16	6478,2		6470,9	0,9	6470,8	
17/18	6464,0	*uk*	6456,0	7,0	6456,0	
19	6442,7		6435,5	1,2	6436,4	
20	6438,0		6429,4	0,8	6430,6	
21				0,3		
22			6387,5	0,9		
23	6379,1		6369,2	1,0	6367,5	
24	6361,8		6350,4	1,0	(6349,8)	
25	6347,8		6339,2	0,3		
26	6342,3		6334,4	0,4		
27			6315	0,		
28	6308,5		6302,0	0,9		
29	6291,3		6284,1	0,7		

belle 2

linien der Chromalaune (Selenate)

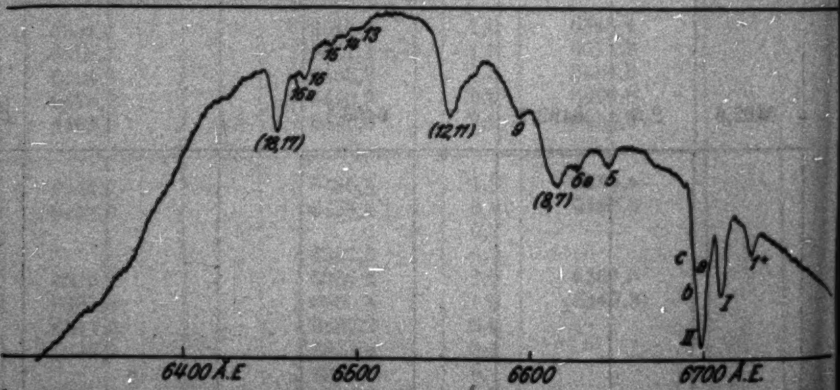
$RbCr(SeO_4)_2 \cdot 12H_2O$		$TlCr(SeO_4)_2 \cdot 12H_2O$		$(NH_4)Cr(SeO_4)_2 \cdot 12H_2O$		$RbCr(SeO_4)_2 \cdot 12H_2O$		
$t =$ − 78° C		$t =$ − 78° C		$t =$ − 78° C		$t =$ + 18° C		
6857	0,5					6864	0,5	
6798	1,0	6799		6803		6804	1	
6758	0,5							4*
								3*
6731	1,5	6730						2*
								1*
} 6706,9	5	} 6706,9		} 6711,4		} 6716,0	3	I II
								1
6684,2	1,5	6684,2		6690,4				2
		6667,3						3
6658,0	1,0	6658,2		6665,5				4
		6643,0						5
								6
} 6625,0	10 *ul*	} 6623,3	*ul*	} 6631,0	*ul*	} 6635,5	10 *ul*	7 8
6602,5	0,6	6603,0						9
								10
} 6569,2	6,3	} 6568,8		} 6574,4		} 6579,8	6	11 12
								13
								14
								15
								16
6462,6	2,5	6462,7		6466,1				17/18

Tabelle 3

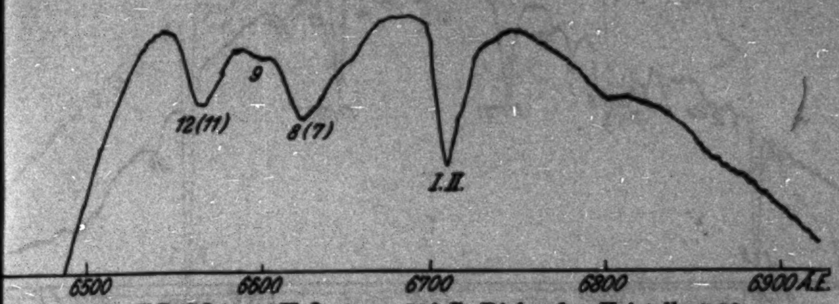
Wellenlängenverzeichnis der Absorptionslinien der Chromalaune (Sulfate) von Cäsium und Methylamin

	$CsCr(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$	$(CH_3NH_3)Cr(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$	
	$t = -190°$ C	$t = -190°$ C	
a	6908	6897,5	10 *s*
b	6886		1
c	6873		0 *d*
d	6862		1
e	6846,4	6835	4 *s*
f	6836	(6823)	2
g	6825	(6806)	0 *d*
h	6803	6794	0 *d*
i	6777		0 *d*
k	6753	6745	1 *d*
l		6684	0 *d*
m	6670	6662	½ *d*
n	6650	6644	½ *d*
o	6644		0 *d*
p	6625		0 *d*
q	6527		0 *d*
r	6485		0 *d*
s	6450		0 *d*

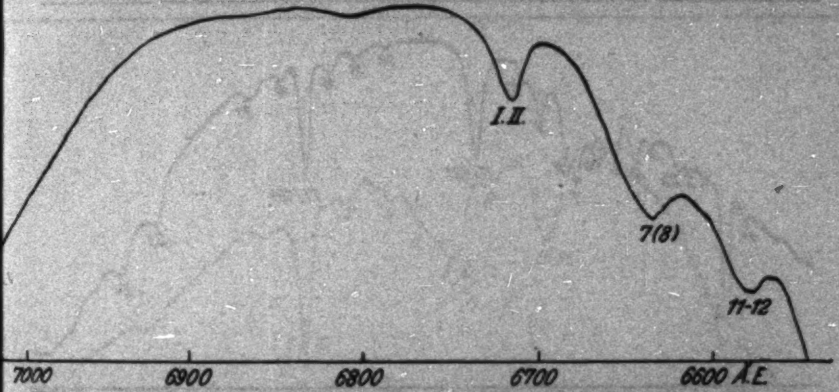
zienten ermittelt, für die der übrigen Alaune dagegen an Hand der Photometerkurven geschätzt. In Tabelle 2 sind die Intensitäten der Absorptionslinien der anderen Selenate nicht einzeln aufgeführt, da sie innerhalb der Genauigkeit der Schätzung mit denen des RbCr-Selenats übereinstimmen.



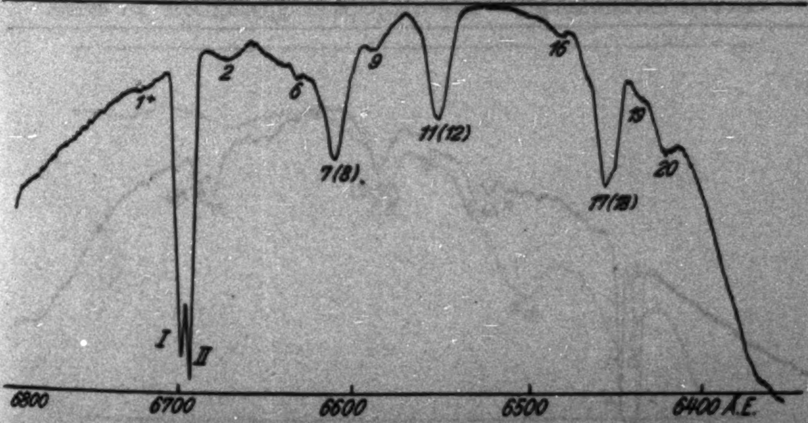
Kurve 1. $KCr(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$, $t = -190°$ C, Dicke des Kristalls 4,85 mm



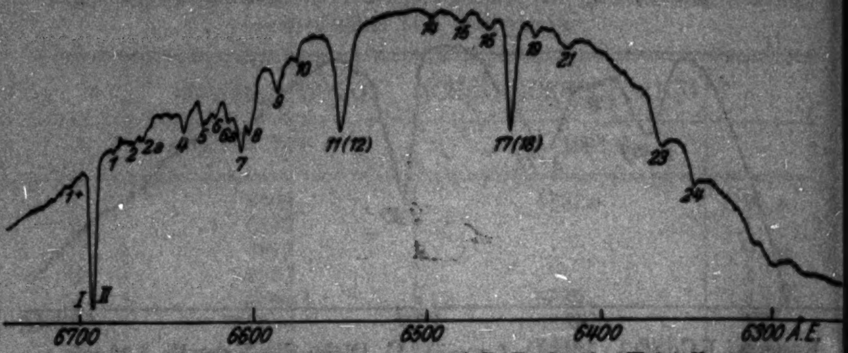
Kurve 2. $KCr(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$, $t = -78°$ C, Dicke des Kristalls 5,20 mm



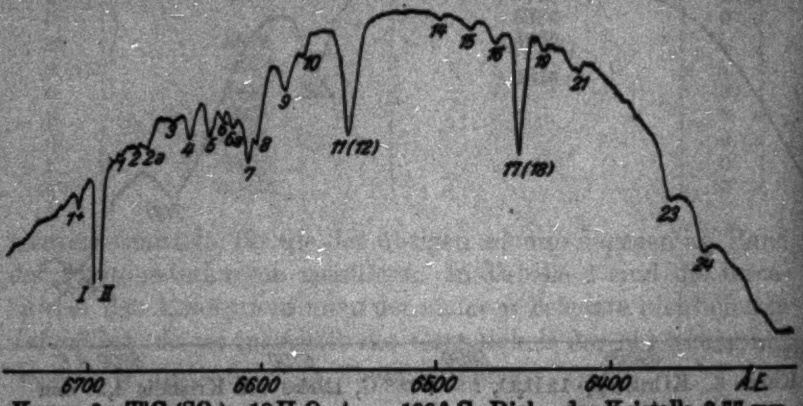
Kurve 3. $KCr(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$, $t = +18°$ C, Dicke des Kristalls 4,20 mm



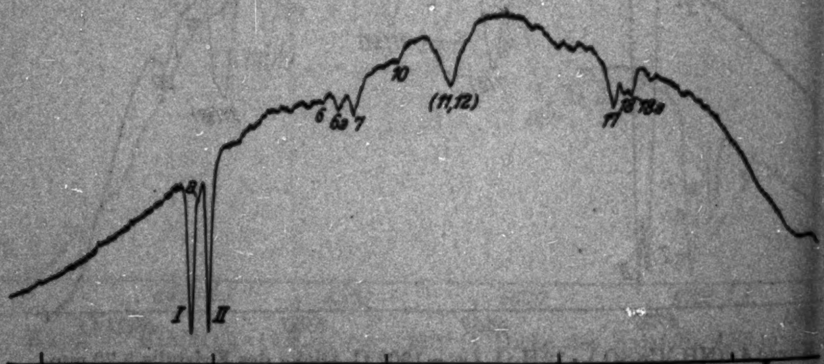
Kurve 4. $(NH_4)Cr(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$, $t = -190°$ C, Dicke des Kristalls 5,70 mm



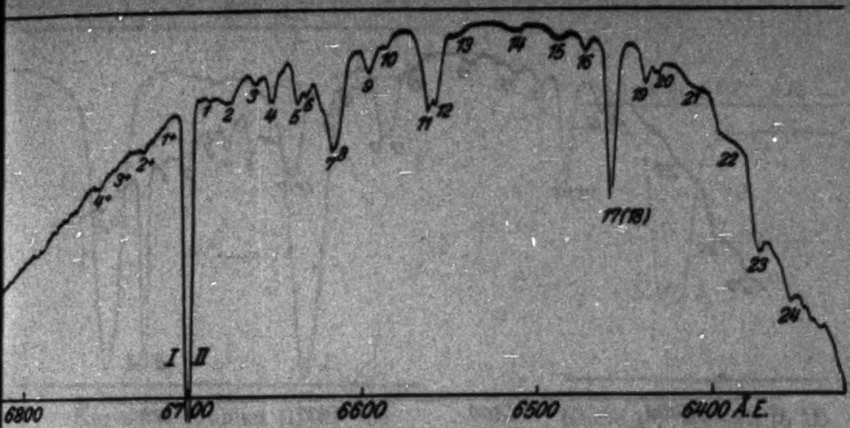
Kurve 5. $RbCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, $t = -190°$ C, Dicke des Kristalls 2,27 mm



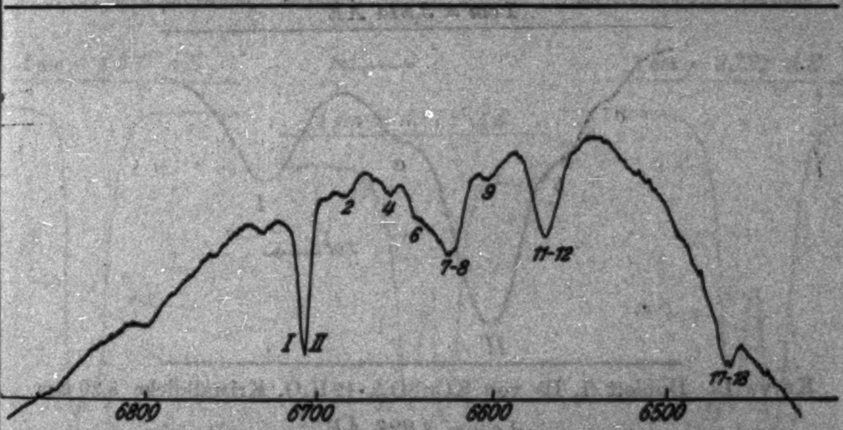
Kurve 6. $TlCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, $t = -190°$ C, Dicke des Kristalls 2,77 mm



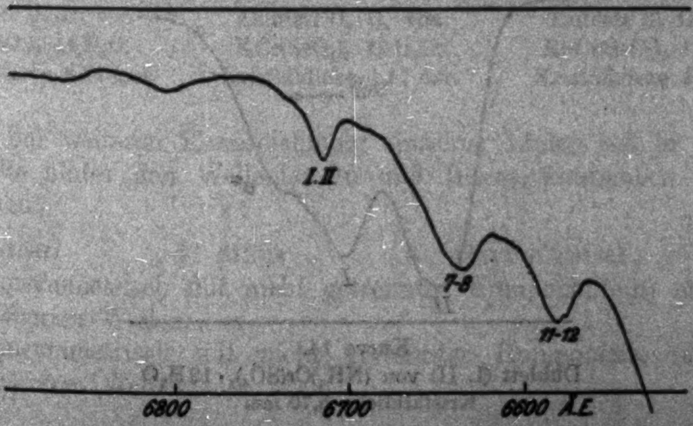
Kurve 7. $(NH_3OH)Cr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, $t = -190°$ C, Dicke des Kristalls 2,20 mm



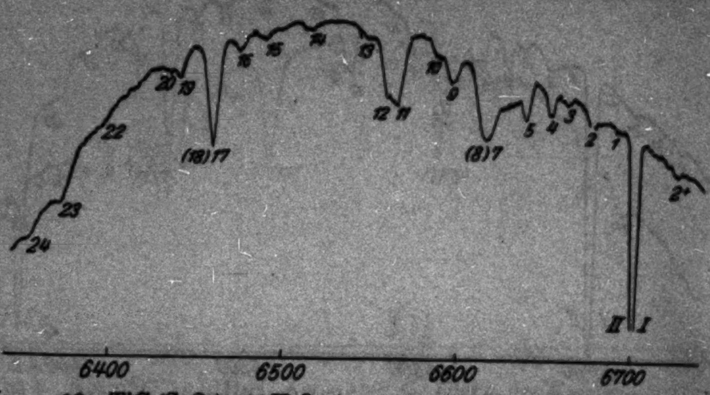
Kurve 9. $RbCr(SeO_4)_2 \cdot 12 H_2O$, $t = -190°$ C, Dicke des Kristalls 4,30 mm



Kurve 10. $RbCr(SeO_4)_2 \cdot 12 H_2O$, $t = -78°$ C, Kristalldicke 4,70 mm

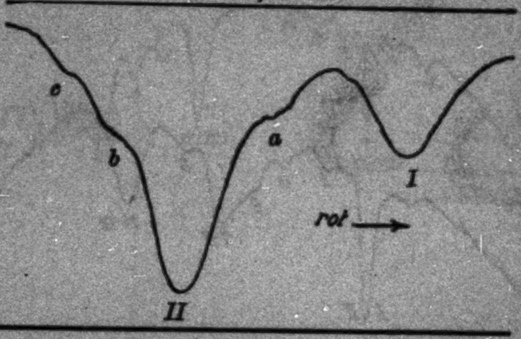


Kurve 11. $RbCr(SeO_4)_2 \cdot 12 H_2O$, $t = +18°$ C, Kristalldicke 3,95 mm



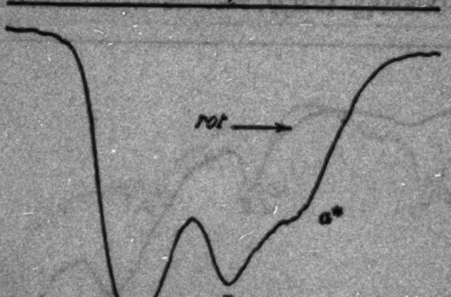
Kurve 12. $TlCr(SeO_4)_2 \cdot 12H_2O$, $t = -190°$ C, Kristalldicke 3,15 mm

1 cm = 3,814 ÅE

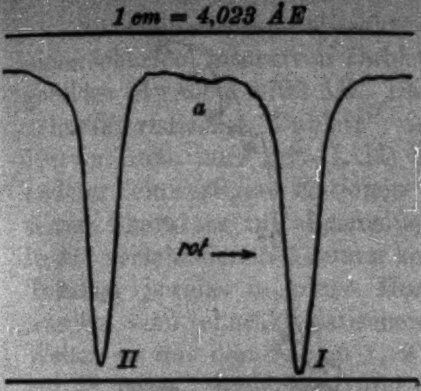


Kurve 13. Dublett (I, II) von $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, Kristalldicke 5,80 mm

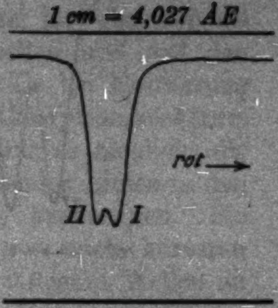
1 cm = 3,823 ÅE



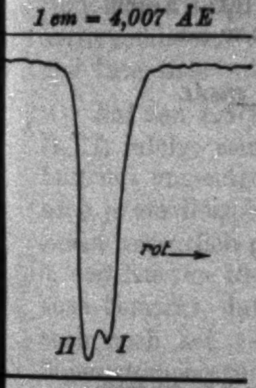
Kurve 14.
Dublett (I, II) von $(NH_4)Cr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$
Kristalldicke 5,70 mm



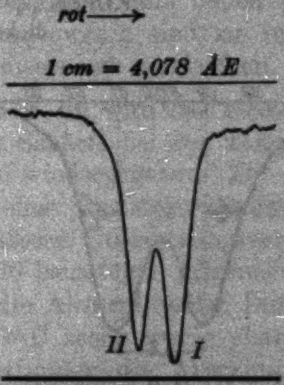
Kurve 15. Dublett (I, II) von
$(NH_3OH)Cr(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$
Kristalldicke 2,20 mm



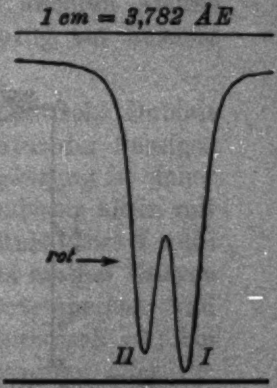
Kurve 16. Dublett (I, II)
von $RbCr(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$,
Kristalldicke 1,80 mm



Kurve 17.
Dublett (I, II) von
$TlCr(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$,
Kristalldicke 2,54 mm



Kurve 18.
Dublett (I, II) von
$KCr(SeO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$,
Kristalldicke 1,57 mm



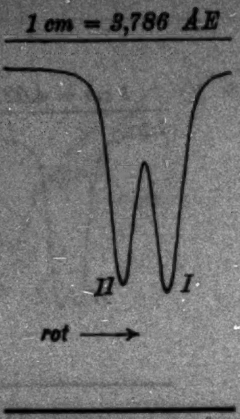
Kurve 19.
Dublett (I, II) von
$RbCr(SeO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$,
Kristalldicke 4,15 mm

Zur weiteren Kennzeichnung einzelner Linien soll in der Spalte hinter den Wellenlängen und Intensitätsangaben bedeuten:

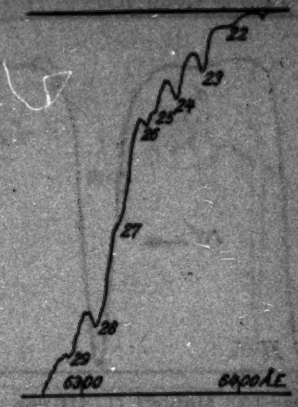
s scharf *d* diffus *u* unsymmetrisch,

ul unsymmetrisch mit nicht getrennter Komponente(n) nach *längeren* Wellen,

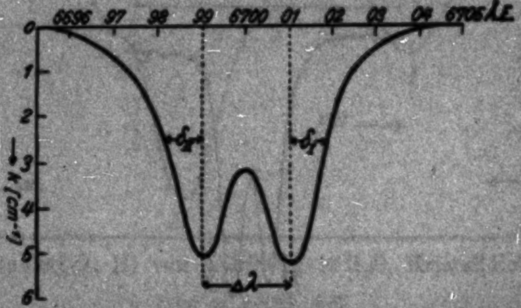
uk unsymmetrisch mit nicht getrennter Komponente nach *kürzeren* Wellen.



Kurve 20. Dublett (I, II) von $TlCr(SeO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$ Kristalldicke 3,15 mm



Kurve 21. Endbanden an der kurzwelligen Grenze der kontinuierlichen Absorption von $KCr(SeO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$, Kristalldicke 4,30 mm



Kurve 22. Definition der Halbwertsbreiten der Komponenten des Dubletts (I, II) des $RbCr(SeO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$

Da jedoch auch hiermit nur schwer ein klarer Eindruck von dem Charakter der Banden zu vermitteln ist, wird von den Aufnahmen bei — 190° C je eine Photometerkurve beigefügt (mit Ausnahme des Cäsium- und Methylaminalauns, von denen auf den Photometerkurven infolge der Schwäche der Banden wenig zu erkennen ist). Von den Aufnahmen bei — 78° C und + 18° C wurde nur je eine Photometerkurve eines Sulfats und eines Selenats wiedergegeben, da bei diesen Temperaturen der Charakter der Linien der anderen Sulfate bzw. Selenate mit dem der angegebenen im wesentlichen übereinstimmt (vgl. Kurven 1—12).

Für alle Alaune charakteristisch ist nun das Auftreten eines scharfen, intensiven Dubletts oder eines ähnlichen Liniengebildes etwa bei 6700 ÅE. Das Dublett sei im folgenden als „charakteristisches Dublett", in den Tabellen und auf den Kurven auch kurz mit (I, II) bezeichnet. Da bei Einführung anderer einwertiger Kationen R^I das Absorptionsspektrum seinen Charakter im allgemeinen behält, war es möglich, die in den verschiedenen Alaunen korrespondierenden Linien in den Tabellen jeweils in einer Horizontalreihe anzuordnen. Sie wurden vom charakteristischen Dublett aus nach kürzeren Wellen zu mit den Zahlen 1, 2 . . ., nach längeren Wellen zu mit 1*, 2* . . . bezeichnet und der Zählung das Spektrum des KCr-Selenats wegen der Schärfe seiner Linien zugrunde gelegt. Eine Ausnahme bilden hier die Absorptionslinien des Cäsium- und des Methylaminalauns, die, wie schon die Tab. 3 zeigt, wohl unter sich, aber nicht mit denen der anderen Alaune korrespondieren. Ebensowenig sind sie in bezug auf Schärfe und Intensität mit diesen zu vergleichen.

Auf den Kurven 1—12 wird das charakteristische Dublett (I, II) infolge seiner Schärfe bei der Temperatur der flüssigen Luft nur ungenügend wiedergegeben. Zur Ergänzung ist daher noch je ein Beispiel einer Registrierung des Dubletts allein mit einem wesentlich größeren Übersetzungsverhältnis (etwa 1 : 40) in den Kurven 13—20 beigefügt. Allgemein sei zu den Kurven noch bemerkt, daß die Absorption bei Zimmertemperatur und auch noch bei — 78° C recht wenig charakteristisch ist; bei Zimmertemperatur stimmen die Absorptionsstreifen aller Cr-Alaune — abgesehen von kleinen Lageverschiedenheiten — praktisch völlig überein, bei — 78° C tritt zwar schon eine deutliche Differenzierung zwischen einzelnen Sulfaten und Selenaten ein, aber erst bei der Temperatur der flüssigen Luft werden die einzelnen Linien so intensiv und scharf, daß die Beeinflussung durch die verschiedenen einwertigen Kationen und Anionen als Gitterpartner gut zu erkennen ist.

In besonders guter Übereinstimmung finden wir auch bei $t = -190^0$ C noch die Spektren des RbCr- und des TlCr-Sulfates sowie die der entsprechenden Selenate. Abgesehen von sehr geringfügigen Lage- und Intensitätsdifferenzen unterscheidet sich der $Rb(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ vom TlCr-Sulfat nur durch das fast vollständige Verschwinden der Linie 1*. Entsprechend finden wir als den bemerkenswertesten Unterschied des $TlCr(SeO_4)_2 \cdot 12H_2O$ vom RbCr-Selenat das Verschwinden der Linie (6).

Im folgenden sollen nun zunächst die Ergebnisse der Ausmessung einiger besonders auffälliger Liniengebilde, die bei der Temperatur der flüssigen Luft erhalten wurden, betrachtet werden.

2. *Gesetzmäßigkeiten der Lage der Linien.*

A. *Das charakteristische Dublett in den verschiedenen Alaunen.*

Wie man an Hand der Kurven 18—20 sieht, scheint bei der Mehrzahl der Alaune das mit (I, II) bezeichnete Liniengebilde ein ziemlich symmetrisches Dublett aus zwei nahezu gleich starken Komponenten zu sein, deren Abstand je nach Art der Gitterpartner in gewissen Grenzen variiert. Nur bei dem KCr- und dem (NH_4)Cr-Sulfat treten größere Abweichungen davon auf. Bei dem Kaliumchromalaun ist die nach kürzeren Wellen zu gelegene Komponente (II) wesentlich stärker als die rotseitige (I), und hat außerdem noch nach längeren Wellen zu einen und nach kürzeren zwei schmale und feine Begleiter. Bei dem Ammoniumchromsulfat hat umgekehrt die schwächere rotseitige Komponente (I) einen Begleiter nach längeren Wellen zu.

Im folgenden sollen nun die Veränderungen, denen das charakteristische Dublett in den einzelnen Alaunen unterworfen ist, eingehender besprochen werden. Die Ergebnisse der Ausmessung des Dubletts sind zu diesem Zweck in Tab. 4 zusammengestellt.

a) Lage:

Die absolute Wellenlänge des charakteristischen Dubletts schwankt bei den verschiedenen Alaunen im Maximum um etwa 20 ÅE. Die Tab. 4 zeigt, daß es mit den Alkalimetallen als Gitterpartner mit zunehmendem Atomgewicht nach kürzeren Wellenlängen verlagert wird, und zwar gleichmäßig bei Sulfaten und Selenaten. Bei Thallium tritt dagegen, obwohl es mehr als das doppelte Atomgewicht des Rb besitzt, wieder eine schwache entgegengesetzte Bewegung ein, und für den Ammoniumalaun liegt das Dublett zwischen denen des Kalium- und Rubidiumalauns. Auffällig ist es nun, daß wir einen gleichen Gang auch bei den Äquivalentvolumina der Alaune feststellen können, die ja ein Maß für die Dichte der Packung darstellen. Auch bei diesen erfolgt eine regelmäßige Zunahme in der Richtung K—Rb,

Tabelle 4

Daten des charakteristischen Dubletts bei $t = -190°$ C

	Sulfate: $R^ICr(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$					Selenate: $R^ICr(SeO_4)_2 \cdot 12 aq$		
R^I	K	Rb	Tl	(NH_4)	(NH_3OH)	K	Rb	Tl
λ von I (ÅE) λ von II (ÅE)	6708,67 6697,85	6691,77 6690,87	6693,00 6691,95	6697,78 6693,22	6712,80 6702,60	6710,19 6708,37	6701,03 6699,04	6701,27 6699,14
$\Delta\lambda$ (ÅE) Korrektion ÅE $\Delta\nu$ [cm^{-1}]	10,82 — 24,0	0,90 0,24 2,00	≈ 1,05 0,28 2,40	4,56 — 10,20	10,20 — 22,66	1,82 0,06 4,04	1,99 0,08 4,43	2,14 0,02 4,74
$2\,\delta_I$ (ÅE) $2\,\delta_{II}$ (ÅE)	4,60 ≈ 5,0	1,68 1,42	1,82 1,45	≈ 4,3 3,80	1,97 1,92	1,40 1,52	1,70 1,74	1,52 1,47
$\mathfrak{N}_{I+II}$ $\dfrac{\mathfrak{N}_{I+II}}{N}$	$5,4 \cdot 10^{13}$ $2,5 \cdot 10^{-8}$	$5,8 \cdot 10^{13}$ $2,7 \cdot 10^{-8}$	$5,2 \cdot 10^{13}$ $2,4 \cdot 10^{-8}$	$6,1 \cdot 10^{13}$ $2,8 \cdot 10^{-8}$	$12,5 \cdot 10^{13}$ $6,0 \cdot 10^{-8}$	$6,3 \cdot 10^{13}$ $3,0 \cdot 10^{-8}$	$4,8 \cdot 10^{13}$ $2,3 \cdot 10^{-8}$	$4,9 \cdot 10^{13}$ $2,3 \cdot 10^{-8}$
$\dfrac{k_I}{k_{II}}$	≈ 1 : 2	1 : 1,01	1 : 1,04	1 : 1,16	1,03 : 1	1,07 : 1	1,06 : 1	1,04 : 1

während die Werte für den TlCr- und (NH_4)Cr-Alaun zwischen denen für K- und Rb-Alaun liegen.

R^I	K	Rb	Tl^I	(NH_4)	
Äquivalentvolumina $= M/d$, wo M Molekulargew. d Dichte	274,6	280,8	278,0	278,0	Sulfate
	285,3	288,2	*)	288,3	Selenate

*) Dichtebestimmung unsicher.

β) Abstand der Dublettkomponenten:

Der Abstand der Dublettkomponenten $\Delta\lambda$ in ÅE oder $\Delta\nu$ in cm^{-1} (vgl. Tab. 4) schwankt je nach Art des Alauns in ziemlich weiten Grenzen. Wenn man von den etwas herausfallenden KCr- und NH_4-Cr-Sulfaten zunächst absieht, ist der Abstand bei den RbCr- und TlCr-Sulfaten am kleinsten, nimmt dann bei den Selenaten in der Reihenfolge K—Rb—Tl zu, bis schließlich bei dem Hydroxylaminchromsulfat die Komponenten vollkommen getrennt sind. Nur bei letzterem ist daher der auf den Registrierkurven direkt gemessene Abstand frei von dem „Schrumpfungseffekt". Bei den übrigen wäre die Voraussetzung für eine Ermittlung des wahren Dublettabstandes eine vollkommene Symmetrie der beiden Komponenten. Da diese Voraussetzung jedoch bei den Selenaten sowie dem RbCr- und TlCr-Sulfat nicht erfüllt ist, wurden in die Tabelle die direkt gemessenen (unkorrigierten) Abstände aufgenommen und in einer zweiten Zeile der geschätzte Schrumpfungseffekt (Korrektion) in ÅE eingetragen. Ebenso ist dort $\Delta\nu$ der unkorrigierte Abstand in $[cm^{-1}]$.

Bei dem Kaliumchromsulfat werden die Begleiter der Komponente (II) (Kurve 13) auf der Photometerkurve nicht getrennt, obwohl sie okular bereits recht gut zu erkennen sind. Da die beiden Komponenten (I) und (II) bei diesem Alaun aber ziemlich symmetrisch sind, war es möglich, durch Zusammensetzung mehrerer symmetrischer Kurven (deren Summationskurve wiederum die Kurve 13 ergeben mußte), die wahren Abstände der Begleiter von der Hauptlinie (II) bis auf eine Unsicherheit von ± 10 Proz. zu ermitteln. In gleicher Weise wurde der Abstand des einen rotseitigen Begleiters der Komponente (I) des (NH_4)Cr-Sulfates gefunden.

γ) Halbwertsbreite:

Die ganzen Halbwertsbreiten der Kurven des Absorptionskoeffizienten der beiden Dublettkomponenten (I) und (II) sind im folgenden mit $2\delta_{\mathrm{I}}$ bzw. $2\delta_{\mathrm{II}}$ bezeichnet (vgl. Tab. 4). Sie konnten nur bei dem Dublett des $(NH_3OH)Cr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ direkt aus der Kurve des Absorptionskoeffizienten entnommen werden, da nur bei diesem Alaun die Komponenten genügend weit getrennt und annähernd symmetrisch sind. In allen anderen Fällen sind dann die Halbwertsbreiten erst dann exakt zu bestimmen, wenn es gelingt, die Komponenten, die zu der gemessenen Intensitätsverteilung beitragen, analytisch zu trennen. Bei den Dubletten der untersuchten Selenate erscheint dies in erster Näherung ziemlich einfach möglich durch Spiegelung der Außenseiten an den Ordinaten durch die (korrigierten) Maxima, unter der Berücksichtigung der Tatsache, daß die Summe der gespiegelten Ordinaten stets die experimentell gefundene Summationskurve ergeben muß. Es ergab sich jedoch dann, daß der Abfall an einer der äußeren Seiten stets langsamer erfolgt, als es der resultierenden Intensität im Innern des Dubletts entspricht, und es bleibt ungewiß, ob die daraus folgende Unsymmetrie der Komponenten einer unsymmetrischen Linienverbreiterung im Kristall oder einer weiteren, im Innern des Dubletts liegenden schwachen Komponente zuzuschreiben ist. Bei der nicht willkürfrei möglichen Zerlegung wurde daher als Maß für die Halbwertsbreite der doppelte Wert des in halber Höhe gemessenen Abstandes der Ordinate durch das Komponentenmaximum von der Außenbegrenzung gewählt (vgl. Kurve 22). Dieser Definition, die den Vorteil hat, daß sie experimentell jederzeit nachzuprüfen ist, entsprechen die in Tab. 4 angegebenen Halbwertsbreiten der Selenate und des RbCr- und TlCr-Sulfats. Die wahren Werte der Halbwertsbreiten werden stets etwas kleiner sein; größenordnungsmäßig ist die Differenz zwischen 2δ und seinem wahren Wert gleich dem geschätzten Schrumpfungseffekt.

Bei dem Liniengebilde (I, II) des Kaliumchromsulfats (Kurve 13) wurde die Halbwertsbreite der Komponente I direkt aus der Absorptionskurve ermittelt, da die Intensitätsverteilung dieser Komponente durch die andere fast nicht gestört wird. Die angegebenen Werte für die Breiten der Komponente (II) und ihrer Begleiter wurden den Kurven, in die die Registrierkurve 13 analytisch zerlegt wurde, entnommen und sind daher mit einer größeren Unsicherheit behaftet. Dasselbe gilt auch für die Angabe über die Halbwertsbreite des Dubletts vom Ammoniumchromsulfat.

δ) *Intensitätsverhältnisse*:

Das richtige Maß für die Intensität der Absorptionslinien ist die Fläche der Absorptionskurve, d. h. das Integral $\int\limits_0^\infty k(\nu)\,d\nu$. Diesem proportional ist die Zahl $\mathfrak{N}$ der klassischen Ersatzoszillatoren im Kubikzentimeter (vgl. S. 208). Dementsprechend sind in Tab. 4 als Maß für die Intensitäten des Gesamtdubletts die Zahlen $\mathfrak{N}_{\mathrm{I}+\mathrm{II}}$ eingetragen. Bis auf das Dublett des Hydroxylaminchromsulfats (Kurve 15), das etwa die doppelte Intensität des Durchschnitts besitzt, stimmen die so gefundenen Werte für $\mathfrak{N}$ in ziemlich engen Grenzen überein. In analoger Übereinstimmung steht damit auch das Verhältnis $\mathfrak{N}/N$ der Zahl der absorbierenden Oszillatoren zur Zahl N der im Kubikzentimeter vorhandenen Chromatome (bzw. -komplexe), da sich das Verhältnis M/d (Molekulargewicht : Dichte) bei den verschiedenen Alaunen nur in geringem Maße ändert.

Infolge der nicht willkürfrei möglichen Zerlegung des Dubletts gelang es dagegen nicht, das Verhältnis der Intensitäten der beiden Komponenten ($\mathfrak{N}_{\mathrm{I}}/\mathfrak{N}_{\mathrm{II}}$) exakt zu bestimmen. Bei dem Dublett des $(NH_3OH)Cr(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$ konnte die Lage und Größe der zwischen den Komponenten liegenden schwachen Linie einigermaßen genau geschätzt werden, und dann ergab sich das Intensitätsverhältnis $\frac{\mathfrak{N}_{\mathrm{I}}}{\mathfrak{N}_{\mathrm{II}}} = 1{,}07$ mit einem wahrscheinlichen Fehler von ± 2 Proz. Bei dem Kaliumchromsulfat ergab sich größenordnungsgemäß das Verhältnis der Komponenten $\frac{\mathfrak{N}_{\mathrm{I}}}{\mathfrak{N}_{\mathrm{II}}} = 1 : 2$, wenn von $\mathfrak{N}_{\mathrm{II}}$ vorher die geschätzte Größe der Begleiter *a*, *b* und *c* abgezogen wurde ($\mathfrak{N}_{\mathrm{II}}$ mit diesen Begleitern ergibt ein Verhältnis 1 : 3!).

Bei allen anderen Alaunen ist das Intensitätsverhältnis der Dublettkomponenten nahezu gleich 1 : 1; wahrscheinlich ist bei den untersuchten Selenaten vielleicht eine etwas größere Intensität der längerwelligen Komponente, die Abweichung von dem Verhältnis 1 : 1 kann aber nur von der Größenordnung der Fläche sein, mit der das Dublett von einer vollkommen symmetrischen Form abweicht, d. h. im Maximum 6—8 Proz.

Zur weiteren Charakterisierung der Dublettkomponenten wurden in Tab. 4 schließlich noch die Verhältnisse der Absorptionskoeffizienten in den Komponentenmaximis ($k_{\mathrm{I}}/k_{\mathrm{II}}$) angegeben, die allerdings auch nur einen größenordnungsmäßigen Schluß auf das Intensitätsverhältnis erlauben.

ε) *Verhältnis der Intensität der Linien zur Intensität der kontinuierlichen Absorption:*

Wie Tab. 4 zeigt, ist das Verhältnis $\mathfrak{N}/N$ für das charakteristische Dublett außerordentlich klein, im Durchschnitt gleich $2{,}4 \cdot 10^{-8}$, doch scheint dies ganz allgemein für alle Absorptions*linien* von Kristallen zuzutreffen. Um nun die Frage zu entscheiden, ob vielleicht die Zahl $\mathfrak{N}$ der der kontinuierlichen Absorption entsprechenden Ersatzoszillatoren wenigstens annähernd mit der Zahl der vorhandenen Cr-Atome zusammenfällt, wurde die Fläche der Absorptionskurve der kontinuierlichen Absorption im sichtbaren Spektralgebiet ermittelt und daraus $\frac{\mathfrak{N}_{\mathrm{kontin.}}}{N} = 2{,}4 \cdot 10^{-4}$ gefunden.

Aus Messungen früherer Beobachter (17) ist bekannt, daß im Ultraviolett bei 3600 ÅE die kontinuierliche Absorption wieder geringer und allmählich Null wird. Man darf daher wohl annehmen, daß der noch zur kontinuierlichen Absorption gehörende, im Ultraviolett gelegene Teil der Fläche des Integrals $\int_0^\infty k(\nu)\,d\nu$ den dreifachen Betrag der im sichtbaren gemessenen Fläche nicht übersteigt. Im Maximum wird daher das Verhältnis der absorbierenden Oszillatoren zur Zahl der vorhandenen Cr-Atome auch für das kontinuierliche Spektrum nur den Wert 10^{-3} annehmen können. Natürlich ist es nicht ausgeschlossen, daß die stärkste Absorption im fernen Ultraviolett unterhalb 2200 ÅE liegt.

B. *Die äquidistante Linienfolge.*

Charakteristisch für die Mehrzahl der Cr-Alaune ist ferner das Auftreten einer Reihe von Linien mit innerhalb der Meßgenauigkeit gleichen Abständen, die in dem Bereich zwischen 6400 und 6300 ÅE liegen, also gerade dem Gebiet, in dem die kontinuierliche Absorption stark zunimmt. In den Tabellen und auf den Kurven tragen diese Linien die Bezeichnung 21—30.

Besonders deutlich tritt die äquidistante Linienfolge bei dem KCr-Selenat auf, bei dem sich auf den Originalplatten etwa 12 Linien verfolgen lassen. Kurve 21 zeigt einen Ausschnitt aus einer Registrierung der Linienfolge, auf der man auch erkennt, daß der 5. Linie nochmals ein Dublett überlagert ist. Genau meßbar sind insgesamt 8 Linien mit einem konstanten Wellenzahlenabstand $\Delta \nu = 43$ cm^{-1} (entsprechend einem mittleren $\Delta \lambda$ von 17,4 ÅE). Die starke Änderung der kontinuierlichen Absorption macht die Messung der Intensität und der Halbwertsbreite dieser Linien sehr unsicher, schätzungsweise beträgt die Intensität etwa $^1/_{10}$ der des Dubletts (II, I) und die Halbwertsbreite etwa $^1/_4$ des Linienabstandes.

In gleicher Weise konnte die äquidistante Linienfolge bei dem RbCr-Selenat ausgemessen werden, bei dem die Wellenzahlendifferenz 44,2 cm^{-1} (entsprechend einem $\Delta \lambda$ von 17,85 ÅE.) beträgt.

Bei dem RbCr- und dem TlCr-Sulfat sind diese Linien infolge der zunehmenden kontinuierlichen Absorption nur sehr schwach, so daß die Wellenlängenangaben in Tab. 1 mit einem Fehler von ± 1 ÅE behaftet sein können, und bei dem KCr-, NH_4Cr- und (NH_3OH)Cr-Sulfat ist aus dem gleichen Grunde nichts mehr von ihnen zu erkennen.

C. *Sonstige Regelmäßigkeiten.*

Bemerkenswert sind ferner noch die stärkeren Liniengebilde (7, 8), (11, 12), (17, 18), (19, 20) sowie 24, 25 (vgl. z. B. Kurve 8). (11, 12) und (19, 20) stimmen in ihrem Typus ziemlich überein und sind vielleicht zusammen mit (24, 25) als Wiederholungen des Dubletts (I, II) anzusehen. Die Abstände zwischen je zweien nehmen dabei nach kürzeren Wellen zu ab (beim KCr-Selenat 321—301—236 cm^{-1}). Die Linie (7,8) des KCr-Selenats besteht, wie schon die Photometerkurve vermuten läßt, aus mehreren Komponenten, die in den Spektren des RbCr- und TlCr-Sulfats getrennt werden; sie löst sich auf in eine Hauptlinie (7) und je eine schwächere Komponente nach längeren und kürzeren Wellen (6a und 8). Umgekehrt erscheint dagegen das Dublett (11, 12) des KCr-Selenats in den Spektren dieser beiden Sulfate nicht mehr getrennt. Die starke Linie

(17, 18) tritt fast immer als Einfachlinie auf, bei der Photometrierung mit größeren Übersetzungsverhältnissen macht sich jedoch eine Unsymmetrie bemerkbar, die auf eine schwächere, nicht getrennte Komponente nach kürzeren Wellen zu schließen läßt.

Konstante Wellenzahlendifferenzen waren — abgesehen von der oben erwähnten äquidistanten Linienfolge — nicht festzustellen.

3. *Einfluß der Temperatur.*

A. *auf die Lage der Linien.*

Wenn man von den Aufnahmen bei der Temperatur der flüssigen Luft ausgeht, werden mit zunehmender Temperatur die Spektren der verschiedenen Alaune einfacher und einander ähnlicher, wie bereits bei der Besprechung der Registrierkurven kurz ausgeführt wurde. Die einzelnen Linien werden breiter und fließen allmählich in mehrere Absorptionsstreifen zusammen, die an die Stelle der Liniengebilde (I, II), (7, 8), (11, 12) und (17, 18) des bei — 190° C erhaltenen Spektrums treten. Außerdem kommen aber auch nach längeren Wellen noch einige sehr verwaschene, schwache Absorptionsstreifen neu hinzu.

Aus diesem Grunde ist bei der Mehrzahl der Linien der Einfluß der wirklichen Temperaturverschiebung nicht exakt von einer durch Verschmelzung mehrerer Komponenten hervorgerufenen Verlagerung des Maximums zu trennen. Allein mit dem Dublett (I, II) und den Linien (11, 12) scheinen sich keine weiteren Linien zu verschmelzen, so daß wir deren Verlagerung als wahre Temperaturverschiebung ansehen können. Vor allem bei den Selenaten unterscheidet sich die Verschiebung der anderen Linien nur sehr wenig von der des charakteristischen Dubletts. In allen Fällen trat mit zunehmender Temperatur eine Verschiebung nach längeren Wellen ein, die bei den Alaunen vom Typus ($R^ICr(SeO_4)_2 \cdot 12H_2O$) beim Sprung von — 190° auf — 78° C 7,0 ÅE und von — 78° C bis + 18° C 10 ÅE beträgt. Bei den Sulfaten stimmen die entsprechenden Werte nicht so gut überein. Es besteht anscheinend keine einfache gesetzmäßige Abhängigkeit der Verschiebung von der Temperatur.

B. *Auf die Lage des kontinuierlichen Spektrums.*

Die kontinuierliche Absorption wird mit zunehmender Temperatur wesentlich stärker nach längeren Wellen zu verschoben, ungefähr um 150 ÅE beim Übergang von $t = -190^0$ zu $t = +18^0$ C. Sie überdeckt daher mit zunehmender Temperatur immer mehr die kurzwelligeren Absorptionslinien, so daß bei Zimmertemperatur unterhalb (17) keine Linien mehr beobachtbar sind.

C. *Auf die Breite der Linien.*

Mit zunehmender Temperatur tritt anscheinend ausnahmslos eine Verbreiterung der Absorptionslinien ein. Die genaue Ermittelung der Halbwertsbreiten stößt aber mit zunehmender Temperatur auf immer größere Schwierigkeiten, einmal, weil durch Zusammenfließen mehrerer Linien ein Komplex entsteht, dessen Trennung in die Komponenten nicht willkürfrei möglich ist (vgl. z. B. die Liniengruppe 6, 7, 8, 9 in Kurve 9, 10 und 11), dann aber auch, weil die starke Rotverschiebung der kontinuierlichen Absorption eine für alle Temperaturen übereinstimmende Definition des Liniengrundes unmöglich macht (vgl. Kurve 2 und 3 bzw. 10 und 11).

Einigermaßen vergleichbar sind nur die Messungen der Halbwertsbreiten an Aufnahmen bei $t = -190^0$ und $t = -78^0$ C.

Tabelle 5

Einfluß der Temperatur auf Linien des $RbCr(SeO_4)_2 \cdot 12H_2O$

Linie		− 190° C	− 78° C	+ 18° C
(I + II)	λ_m (ÅE)	6700,03	6706,9	6716,0
	$\mathfrak{N}$	$4{,}8 \cdot 10^{13}$	$4{,}5 \cdot 10^{13}$	$\approx 3{,}3 \cdot 10^{13}$
	$\mathfrak{N}/N$	$2{,}3 \cdot 10^{-8}$	$2{,}1 \cdot 10^{-8}$	$\approx 1{,}6 \cdot 10^{-8}$
	2Δ (ÅE)	3,85	7,3	$\approx$ 11,0
	k [cm^{-1}]	5,1	2,1	$\approx$ 0,88
(7, 8)	λ_m (ÅE)	6615,5	6625,0	6635,5
	$\mathfrak{N}$	$6{,}5 \cdot 10^{13}$	$\approx 9 \cdot 10^{13}$	
	$\mathfrak{N}/N$	$3{,}1 \cdot 10^{-8}$	$\approx 4{,}3 \cdot 10^{-8}$	
	2Δ (ÅE)	15,6	29,0	
	k [cm^{-1}]	1,9	1,3	
(11, 12)	λ_m (ÅE)	6559,0	6569,2	6579,8
	$\mathfrak{N}$	$6{,}7 \cdot 10^{13}$	$5{,}7 \cdot 10^{13}$	
	$\mathfrak{N}/N$	$3{,}2 \cdot 10^{-8}$	$2{,}7 \cdot 10^{-8}$	
	2Δ (ÅE)	12,8	15,6	
	k	1,8	1,3	

Bei diesen Temperaturen ergab sich als Verhältnis der Halbwertsbreiten der Linie (11, 12) im Mittel 1,2, so daß für diese Linie die Zunahme der Linienbreite ziemlich genau proportional $\sqrt{T}$ geht, wo T die absolute Temperatur ist. Für die anderen stärkeren Linien erscheint eine gleiche Abhängigkeit von der Temperatur (nach Zerlegung in die Komponenten bei -190^0) als sehr wahrscheinlich. Es gilt also für die Linie (11, 12) genau und für die Halbwertsbreiten aller übrigen Linien mit großer Wahrscheinlichkeit das gleiche $\sqrt{T}$-Gesetz, das Becquerel (18) an den Absorptionsbanden der seltenen Erden experimentell gefunden und Herzfeld (19) theoretisch begründet hat.

Als Beispiel ist in Tab. 5 der Einfluß der Temperatur auf die Bestimmungsstücke der Linien (I, II), (7, 8) und (11, 12) des RbCr-Selenats zusammengestellt. 2Δ ist dabei die ganze Halbwertsbreite der Linie und k der Absorptionskoeffizient in [cm^{-1}] im Maximum.

D. *Auf die Intensität der Linien.*

Die Ausmessung der Photometerkurven für die Bestimmung der Intensität der Linien wird bei höheren Temperaturen ebenfalls unsicherer, da, wie unter C ausgeführt, der Liniengrund, also die untere Begrenzung des Integrals $\int\limits_0^\infty k(\nu)\,d\nu$ bei höheren Temperaturen nur ungenau definiert ist. Bei vorsichtiger Schätzung des Liniengrundes ergibt sich, daß die Intensität der Linien (I, II) und (11, 12) fast konstant bleibt, während die des Liniengebildes (7, 8) zunimmt mit wachsender Temperatur.

Als Beispiel für die Veränderung der Linienintensität mit der Temperatur ist in Tab. 5 für die stärksten Linien des RbCr-Selenats die Zahl $\mathfrak{N}$ der klassischen Ersatzoszillatoren eingetragen. Die Größe der Zunahme der Linie (7, 8) kann dabei zum Teil auf die bei dieser Linie in besonders hohem Maße willkürliche Abschätzung des Liniengrundes zurückzuführen sein. Die Linie (17, 18) wird bei allen Alaunen sehr rasch schwächer mit zunehmender Temperatur, da sie immer mehr von der kontinuierlichen Absorption überdeckt wird.

VIII. Diskussion der Resultate

A. Die Frage nach dem Träger der Absorptionslinien

Wie sich aus der Tab. 1—3 ergibt, haben zwei Alaune mit wesentlich übereinstimmendem Spektrum, wie z. B. CrRb-

Sulfat und CrK-Selenat nun nichts anderes gemeinsam als das Cr, das Kristallwasser und wahrscheinlich auch das Kristallgitter. Daß das $Cr^{\cdots}$ Träger ist, erscheint ziemlich ausgeschlossen, da dessen Spektrum wohl weit im Ultraviolett liegen dürfte, und da ein reines Elektronenspektrum wohl kaum solche starken Veränderungen (Starkeffekte) erfahren könnte, wie wir sie wiederum bei den Sulfaten gesehen haben. Es erscheint deshalb die Annahme gerechtfertigt, daß die Hauptbanden auf die Elektronenterme eines nicht elektrostatisch gebundenen, homöopolaren Chromkomplexes zurückzuführen sind. Dafür spricht auch noch die Tatsache, daß die violette Lösung der Chromalaune ebenfalls die Hauptbande bei 670 $\mu\mu$ aufweist, wenn auch wesentlich breiter und verwaschener.

Nun erhebt sich noch die Frage, ob es sich bei dem Träger der Banden um Chromkomplexe handelt, die normale Gitterbestandteile sind, oder um sogenannte Fehl- oder Lockerstellen. Die Möglichkeit, daß irgendwelche Verunreinigungen, also im Gitter vagabundierende Bestandteile die Ursache zu den Banden geben, erscheint ziemlich ausgeschlossen wegen der Übereinstimmung der Intensitäten bei Kristallen von so verschiedener Herkunft und Zusammensetzung. Eine Entscheidung darüber, ob es sich bei dem Träger um normale Gitterbestandteile oder um in jedem Gitter in *gesetzmäßiger Zahl* vorhandene Lockerstellen handelt, erscheint zurzeit nicht möglich. — Für die Annahme von Lockerstellen spricht jedenfalls an sich die Kleinheit des Verhältnisses $\mathfrak{N}/N$ bei allen Linien von Kristallen, doch müßten diese Lockerstellen in gesetzmäßiger Anzahl vorhanden sein. In gleicher Weise unentschieden bleibt diese Frage auch noch für die kontinuierliche Absorption, obwohl für diese $\mathfrak{N}/N$ größenordnungsmäßig immerhin schon gleich 10^{-3} ist. Doch wird dieses Argument wieder aufgehoben durch die Tatsache, daß auch in der wäßrigen Lösung, wo von Fehlstellen keine Rede sein kann, die Intensität der verbreiterten Linien gleich gering ist. Es sei darauf hingewiesen, daß auch die Intensität der bekannten schmalen Absorptionsstreifen der seltenen Erden in der Lösung außerordentlich gering ist. Wir neigen daher zu der Ansicht, daß es sich um normale Gittermoleküle handelt.

Wenn wir dies annehmen, so ist, wie bereits von Joos (8) im Anschluß an Ehrenfest (20) näher ausgeführt wurde, eine einfache Deutung der äquidistanten Linienfolge durch die Überlagerung der Gitterschwingungen auf einen Elektronen- und vielleicht auch einen Molekülschwingungssprung möglich. Der Wellenzahlendifferenz $\Delta\nu = 43$ (cm^{-1}) des KCr-Selenats entspräche dann eine Reststrahlenwellenlänge von 232 μ. Bis jetzt liegen leider noch keine direkten Messungen und auch keine zur Berechnung ausreichenden Daten über die elastischen Eigenschaften der Chromalaune vor, so daß eine Bestätigung unserer Annahme von dieser Seite her zunächst noch nicht möglich ist.

B. Das Herausfallen des Cäsium- und Methylaminchromalauns

Die Tatsache, daß die Absorptionslinien des CsCr- und des (NH_3CH_3)Cr-Alauns nur unter sich, aber nicht denen aller anderen untersuchten Alaune korrespondieren, ist wohl durch die Annahme zu erklären, daß diese beiden ein unter sich gleiches, aber von dem der übrigen Alaune verschiedenes Raumgitter besitzen. Diese Annahme gewinnt vor allem dadurch an Wahrscheinlichkeit, daß die Cäsiumsalze in homologen Reihen verschiedentlich herausfallen; so wurde z. B. bei CsCl, CsBr und CsJ ein eigener, von dem Steinsalztyp der übrigen Alkalihalogenide abweichender Gittertyp gefunden. Ebenso ist es wahrscheinlich, daß das gerade durch seine Unempfindlichkeit gegenüber isomorphem Ionenersatz ausgezeichnete Raumgitter der Alaune bei Einführung komplizierter organischer Radikale (wie hier des Methylamins) schließlich doch einmal in ein anderes Gitter übergeht. In Übereinstimmung damit steht, daß Traube (21) an Hand der Ätzfiguren den Coniinalaun nur der regulär-tetraedrischen Klasse zuordnen konnte, während sonst die Alaune allgemein dyakisdodekaedrisch, also höher symmetrisch sind.

IX. Zusammenfassung

1. Es wurde untersucht die linienhafte Absorption der Chromalaune vom Typ $R^{\text{I}}Cr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ mit K, Rb, Cs, Tl, (NH_4), (NH_3OH) und (NH_3CH_3) als einwertiges Kation und vom Typ $R^{\text{I}}Cr(SeO_4)_2 \cdot 12H_2O$ mit K, Rb, Tl^{I} und (NH_4), im sichtbaren Gebiet bei den 3 Temperaturen -190°, -78° und $+18^\circ$ C, sowie die kontinuierliche Absorption des KCr-Alauns bei Zimmertemperatur.

2. Der verschiedenartige Einfluß der einwertigen Kationen als Gitterpartner sowie der Ersatz des Anions $(SO_4)^{--}$ durch

$(SeO_4)^{--}$ äußert sich im allgemeinen in Lage- und Intensitätsänderungen der Absorptionslinien unter Beibehaltung des Grundcharakters des Spektrums, so daß die in den einzelnen Alaunen korrespondierenden Linien einander zugeordnet werden konnten. Eine Ausnahmestellung nehmen die CsCr- und (NH_3CH_3)Cr-Alaune ein, deren Absorptionslinien nur unter sich, aber nicht denen der anderen Alaune korrespondieren, was vermutlich dem Einfluß einer Änderung des Raumgitters zuzuschreiben ist.

3. An der Grenze der kontinuierlichen Absorption nach kürzeren Wellen zu wurde eine äquidistante Linienfolge mit einem Abstand von $\Delta\nu = 43$ cm^{-1} festgestellt, die unter der Annahme, daß die Träger normale Gitterbestandteile sind, durch die Überlagerung von Gitterschwingungen zu erklären sind, welche einer Reststrahlenwellenlänge von 232 μ entsprächen.

4. Der Einfluß zunehmender Temperatur äußert sich übereinstimmend in einer Verschiebung der Linien und der kontinuierlichen Absorption nach längeren Wellen zu. Die Linien werden gleichzeitig breiter und fließen allmählich in mehrere verwaschene, unscharfe Absorptionsstreifen zusammen. Die Lageänderung scheint in keinem gesetzmäßigen Zusammenhang mit der Temperatur zu stehen, für die Halbwertsbreiten dagegen ist eine Zunahme proportional $\sqrt{T}$ zu erkennen. Die Intensität der Linien wird durch Temperaturänderung nur in geringem Maße beeinflußt.

5. Eingehend untersucht wurde ein als charakteristisches Dublett bezeichnetes intensives und scharfes Liniengebilde nahe 6700 ÅE.

6. Die Zahl $\mathfrak{N}$ der absorbierenden Zentren ist außerordentlich klein, aber in den einzelnen Chromalaunen nahezu konstant. Das Verhältnis $\mathfrak{N}/N$, der Zahl der absorbierenden zur Zahl der vorhandenen Chromkomplexe ist für das charakteristische Dublett $3 \cdot 10^{-8}$, für die kontinuierliche Absorption im sichtbaren und nahen Ultraviolett maximal 10^{-3}.

7. Als Träger der linienhaften Absorption wird ein nicht elektrostatisch gebundener, homöopolarer Cr-(H_2O)-Komplex wahrscheinlich gemacht.

Diese Arbeit wurde vom Mai 1926 bis Juni 1928 im Physikalischen Institut der Universität Jena auf Anregung von Hrn. Prof. Dr. G. Joos ausgeführt.

Es sei mir gestattet, Hrn. Prof. Dr. Joos für die Anregung und seine dauernde freundliche Unterstützung und Beratung meinen herzlichsten Dank auszusprechen. Ebenso herzlich danke ich dem Direktor des Instituts, Hrn. Geh. Hofrat Prof. Dr. M. Wien für sein stetes Interesse und die Unterstützung der Arbeit mit den Mitteln des Instituts, und Hrn. Geh. Hofrat Prof. Dr. G. Linck für die Bereitstellung eines Kristallisierkellers. Der Firma Carl Zeiss in Jena bin ich für verschiedentliche Hilfe, insbesondere Hrn. Dr. G. Hansen für die Möglichkeit, die Auswertung mit einem der neuen Zeissschen Registrierphotometer vornehmen zu können sowie für mannigfache Ratschläge zu größtem Danke verpflichtet.

Literaturverzeichnis

1) H. du Bois u. Elias, Ann. d. Phys. 27. S. 248. 1908 und 35. S. 617. 1911.
2) J. Becquerel, Kamerlingh-Onnes-Festschrift S. 268, Leiden 1922.
3) G. Joos, Phys. Ztschr. 29. S. 117. 1928.
4a) L. Vegard u. H. Schelderup, Ann. d. Phys. 54. S. 145. 1917.
4b) L. Vegard, Ann. d. Phys. 63. S. 753. 1920.
4c) L. Vegard u. E. Esp, Ann. d. Phys. 85. S. 1152. 1928.
5) J. M. Cork, Phil. Mag. 4. S. 688. 1927.
6) P. Niggli, Phys. Ztschr. 19. S. 225. 1918.
7) R. W. G. Wyckoff, Am. Journ. of Sciences 5. S. 146. 1917.
8) Cl. Schaefer u. M. Schubert, Ann. d. Phys. 55. S. 397. 1918 und 59. S. 583. 1919.
9) Weinland u. Krebs, Ztschr. f. anorg. Chem. 49. S. 157. 1906.
10) F. Sommer u. K. Weise, Ztschr. f. anorg. Chem. 94. S. 70. 1916.
11) A. Salb, Phys. Ztschr. 24. S. 375. 1923.
12) G. Hansen, Ztschr. f. Phys. 29. S. 356. 1924.
13) F. F. Martens u. F. Grünbaum, Ann. d. Phys. 12. S. 984. 1903.
14) K. Schachtschabel, Ann. d. Phys. 81. S. 929. 1926.
15) G. Hansen, Ann. d. Phys. 78. S. 558. 1925.
16) Bjerrum, Ztschr. f. anorg. Chem. 63. S. 140. 1909.
17) Byk u. Jaffe, Ztschr. f. phys. Chem. 68. S. 323. 1909.
18) J. Becquerel, Phys. Ztschr. 8. S. 929. 1907.
19) K. F. Herzfeld, Phys. Ztschr. 22. S. 544. 1921.
20) P. Ehrenfest, Kamerlingh-Onnes-Festschrift, S. 362. Leiden 1922.
21) Traube, N. Jahrb. der Mineral. Beil.-Bd. 9. S. 626. 1895.

(Eingegangen 6. Juli 1928)

---

5. *Bestimmung der Gitterkonstanten an der Mischkristallreihe KCl–KBr;*

von Frida Oberlies

(Hierzu Tafel II und III)

Inhalt: I. Literatur und Problemstellung. — II. Herstellung der Kristalle aus Schmelzen. — III. Das Röntgenrohr. — IV. Justierung von Spektrometer, Kristall und Platte. — V. Auswertung der Aufnahmen. — VI. Die Messungen. — VII. Zusammenfassung.

I. Literatur und Problemstellung

Zwei Verbindungen, die in gleichen oder ersetzbaren Kristallgittern kristallisieren, haben im allgemeinen die Fähigkeit, Mischkristalle zu bilden. Wenn die beiden Komponenten des Mischkristalls denselben Kristallgittertypus haben, wie das bei KCl und KBr der Fall ist, so müssen die Komponenten ähnliche Gitterdimensionen aufweisen.

Die ersten Untersuchungen an Mischkristallen wurden von L. Vegard und H. Schjelderup[1]) gemacht und später von L. Vegard[2]) noch erweitert. Vegard kam zu dem Ergebnis, daß Mischkristallbildung durch Atomsubstitution eintritt und nicht durch Übereinanderlagerung von homogenen Schichten. Bei Mischkristallbildung findet eine Änderung des Kristallgitters der beiden Komponenten statt. Weiterhin untersuchte er, ob die Atomsubstitution eine regelmäßige oder unregelmäßige ist. Bei regelmäßiger Substitution müßten sich neue Reflexionsmaxima zeigen, die Vegard bei seinen Untersuchungen nicht fand, so daß er für eine regellose Anordnung der Atome im Mischkristall eintritt. Diesen Untersuchungen der Röntgenanalyse stellt sich G. Tammann[3]) auf Grund

---

1) L. Vegard u. H. Schjelderup, Phys. Ztschr. 18. S. 93. 1917.

2) L. Vegard, Ztschr. f. Phys. 5. S. 17. 1921.

3) G. Tammann, Ztschr. f. anorg. Chemie 107. S. 1. 1919, Ann. d. Phys. 75. S. 212. 1924.

seiner Untersuchungen über die Resistenzgrenzen der Mischkristalle entgegen und fordert eine regelmäßige oder normale Verteilung der Komponenten. Nun zeigte M. v. Laue[1]) in zwei grundlegenden theoretischen Arbeiten, daß bei einer regelmäßigen Verteilung neue Interferenzlinien auftreten müßten und tritt der Ansicht Tammanns entgegen, ebenso tuen dies Borelius[2]) und J. A. M. van Limpt.[3]) Neue Interferenzlinien im Sinne Tammanns wurden auch von B. H. Broomé[4]) und A. E. van Arkel[5]) nicht gefunden, während E. C. Bain[6]), G. Phragmén[7]), C. H. Johansson und J. O. Linde[8]) in ihren Untersuchungen diese nachgewiesen haben.

Vegard stellte auf Grund seiner Untersuchungen in den genannten Arbeiten und später in einer Arbeit zusammen mit Th. Hauge[9]) ein Gesetz für die Änderung der Gitterdimensionen im Mischkristall des sog. Additivitätsgesetz in folgender Form auf:

$$a_m = \frac{100 - p}{100} a_2 + \frac{p}{100} a_1,$$

worin a_1, a_2 die Seitenlängen des Elementarwürfels der beiden Komponenten, a_m die des Mischkristalls und p die Anzahl Mol in Prozenten der Komponente (1) bedeutet. In anderer Formulierung mit Einführung der Anzahl der im Mischkristall vereinigten Atome n_1 und n_2, lautet das Additivitätsgesetz nach Vegard:

$$a_m(n_1 + n_2) = n_1 a_1 + n_2 a_2 .$$

Durch Untersuchungen an dem System KBr–NH_4Br von Aslak Erdal[10]), an Cu–Au von Kirchner[11]) an CuJ–AgJ

---

1) M. v. Laue, Ann. d. Phys. 56. S. 497. 1918 u. 78. S. 167. 1925.
2) Borelius, Ann. d. Phys. 74. S. 216. 1924.
3) J. A. M. van Liempt, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 46. Nr. 1. 1927.
4) B. H. Broomé, Ztschr. f. anorg. u. allg. Chem. 143. S. 60. 1925.
5) A. E. van Arkel, Physica 4. S. 33. 1924.
6) E. C. Bain, Chem. Met. Eng. 28. S. 65. 1923 u. 26. S. 655. 1923.
7) G. Phragmén, Stahl und Eisen Nr. 9. 1925.
8) C. H. Johansson u. J. O. Linde, Ann. d. Phys. 78. S. 439. 1925.
9) Th. Hauge, Ztschr. f. Phys. 42 S. 1. 1927.
10) Aslak Erdal, Ztschr. f. Kristallogr. 1927.
11) F. Kirchner, Ann. d. Phys. 69. S. 59. 1922.

von Thom. Barth und G. Lunde[1]) wurde die Gültigkeit des Additivitätsgesetzes gezeigt, während Bain[2]) an Cu–Au und Thom. Barth und G. Lunde[1]) an TlBr–TlJ eine Abweichung vom Additivitätsgesetz festgestellt haben. Theoretische Untersuchungen über die Dimensionsänderungen bei Mischkristallen haben H. G. Grimm und K. F. Herzfeld[3]) gemacht, sie lassen jedoch das Additivitätsgesetz in der Formulierung von Vegard nur als Spezialfall gelten.

Die Mischkristallreihe KCl–KBr ist in den ersten Arbeiten von Vegard untersucht worden, jedoch nur in der einen Zusammensetzung von gleicher Molzahl der beiden Komponenten. Er wandte die Debeye-Scherrer-Pulvermethode an.

In vorliegender Arbeit sollte nun durch möglichst genaue Messungen an der Mischkristallreihe KCl–KBr untersucht werden, ob neue Interferenzlinien, die auf eine regelmäßige Verteilung der Atome im Mischkristall schließen lassen, auftreten. Außerdem sollte die Gültigkeit des Additivitätsgesetzes von Vegard für Mischkristalle verschiedener prozentualer Zusammensetzung geprüft werden. Angewandt wurde die Braggsche Interferenzreflexionsmethode und damit mußten die Messungen an einem einzelnen großen Kristall und nicht nur an Kristallpulver wie bei den Untersuchungen von Vegard und anderen Forschern gemacht werden.

II. Herstellung der Kristalle aus Schmelzen

Die Mischkristalle wurden zuerst nach verschiedenen Methoden aus Lösungen gefüllt.

1. Es wurden bei verschiedenen Temperaturen gesättigte Lösungen der beiden Komponenten KCl und KBr hergestellt, ineinander gegossen und umgerührt. Die Ausscheidung der Mischkristalle durch langsames Verdunsten des Lösungsmittels (Wasser) geschah bei möglichst konstanter Zimmertemperatur etwa 18°. Lösungen, die bei 18° gesättigt waren, wurden zur Bildung von Mischkristallen in einen Kellerraum (Temp. 6°)

---

[1] Thom. Barth u. G. Lunde, Ztschr. f. phys. Chemie 122. S. 293. 1926.

[2] E. C. Bain, Chem. Met. Eng. 28. S. 65. 1923 u. 26. S. 655. 1923.

[3] H. G. Grimm u. K. F. Herzfeld, Ztschr. f. Phys. 16. S. 77. 1923.

gestellt. Dieses Verfahren war sehr langwierig und nahm mehrere Wochen in Anspruch.

2. Eine Mischlösung, die mit Normallösungen der beiden Komponenten hergestellt war, wurde während 10 Stunden im Wasserbad abgedampft.

3. Mittels eines Zirkulationsverfahrens der gesättigten Mischlösung wurde versucht Mischkristalle zu gewinnen. Das Verfahren ist von S. Kyropoulus[1]) genau beschrieben. In einem Zirkulationsgefäß befand sich gesättigte Mischlösung der beiden Komponenten. An einer Stelle des Gefäßes wurde durch eine Heizdrahtumwicklung die Lösung konstant auf der Sättigungstemperatur gehalten. An entgegengesetzter Stelle des Gefäßes wurde mit Leitungswasser gekühlt, so daß an dieser Stelle die Lösung übersättigt war und Kristalle zur Ausscheidung kommen konnten. Auch bei diesem Versuch dauerte es mehrere Wochen bis sich kleinste Kristalle bildeten.

Alle derartigen Versuche, Mischkristalle aus Lösungen zu fällen, waren deshalb negativ, weil die Kristalle höchstens eine Größe von 1—2 mm² hatten und durchwegs Einschlüsse und unregelmäßige Spaltflächen zeigten.

Es wurde nun dazu übergegangen, die Mischkristalle aus Schmelzen auf folgende Weise herzustellen: Die beiden Komponenten wurden nach Molprozenten des Mischungsverhältnisses abgewogen und miteinander vermengt. Dieses Gemisch wurde in einem Platintiegel im elektrischen Ofen geschmolzen. Der Platintiegel, der zur Verfügung stand, konnte etwa 50 g Substanz aufnehmen. Der elektrische Ofen bestand aus einem für Heizzwecke besonders geeigneten Porzellanrohr mit einer Umwicklung von Chromnickeldraht. Die Umhüllung des Porzellanrohres war aus Magnesia und Asbest. Der elektrische Ofen war so zusammengesetzt, daß er in kurzer Zeit wieder auseinander genommen werden konnte, was öfters geschehen mußte, da der Heizdraht aus Chromnickel durch die starke Inanspruchnahme bei hohen Temperaturen manchmal durchbrannte. Nachdem das Gemisch im Platintiegel geschmolzen war, wurde es mit einem Rührer aus Platindraht umgerührt. Zugedeckt war der Ofen mit einem Porzellan-

---

1) S. Kyropoulus, Ztschr. f. Phys. 40. S. 618. 1927.

deckel, durch den ein Thermoelement, der die Temperatur der Schmelze anzeigte, bis nahe an die Schmelzsubstanz eingeführt war. Die Schmelze wurde auf eine Temperatur von 850° bis 900° gebracht und innerhalb 2—3 Wochen sehr langsam abgekühlt. Besonders wurde in der Nähe des Erstarrungspunktes der Schmelze auf sehr langsames Abkühlen geachtet, dieses wurde durch Regulieren eines Widerstandes in der Heizvorrichtung ermöglicht. Nach vollständiger Abkühlung war die gesamte Substanz zu einem großen Kristall geworden, der am Tiegel haftete und nur durch vorsichtiges Drücken am Tiegel in größeren Stücken herausgenommen werden konnte. Beim Spalten der Kristalle zeigten sich gute ebene Flächen und die Kristalle behielten eine Größe von 1—2 cm². Um hygroskopischen Einflüssen vorzubeugen, wurden die Spaltflächen mit Zaponlack überzogen. Nur bei einigen wenigen Aufnahmen wurden die Spaltflächen nachgeschliffen. Von den so gewonnenen Kristallen wurden Bragg-Aufnahmen gemacht. Damit sich Spannungen und Unregelmäßigkeiten im Kristall ausgleichen konnten, wurden die Kristalle nochmals im elektrischen Ofen für mehrere Stunden auf höhere Temperatur gebracht und wieder langsam abgekühlt. Von diesen Kristallen wurden dann Vergleichsaufnahmen gemacht, deren Resultate in den Tabellen angegeben sind.

Als bereits die Mischkristalle aus den Schmelzen, wie oben beschrieben, gewonnen waren, erschien eine Arbeit von F. Krüger, O. Reinkober und E. Koch-Holm[1]) die zur Herstellung von Mischkristallen folgendes Verfahren angeben: In einem Platintiegel wurde die aus den beiden Komponenten gemischte Substanz auf 850° erhitzt und geschmolzen. Bei langsamer Abkühlung kristallisieren unter ständigem Umrühren Mischkristalle aus. Bei 700° wurde die Substanz in festem Zustand mit Tetrachlorkohlenstoff von 0° abgeschreckt.

Nach diesem Verfahren wurden nun ebenfalls Mischkristalle hergestellt, die jedoch wegen ihrer Kleinheit (1 mm Kantenlänge) für Anwendung der Braggschen Methode nicht geeignet waren.

---

1) F. Krüger, O. Reinkober und E. Koch-Holm, Ann. d. Phys. 85. S. 110. 1928.

III. Das Röntgenrohr

Die Aufnahmen wurden mit einem Metallröntgenrohr gemacht, das in der Werkstatt des Instituts hergestellt worden war. Das Röntgenrohr war aus einem $^1/_2$ mm starken zylindrischen Messingrohr gemacht und von einem Kühlmantel umgeben. Durch einen Porzellanisolator war die Glühkathode eingeführt und somit für hohe Spannungen durchschlagssicher. Der Porzellanisolator war auf dem Messingrohr aufgekittet und ermöglichte in kurzer Zeit das Erneuern der Glühspirale, die aus 0,3 mm dickem Wolframdraht mit der Hand hergestellt wurde. Gekühlt wurde die Kathode mit einem Ventilator, die Antikathode — ein Kupferblock — hatte Wasserkühlung. Der Spalt von 0,2 mm Weite saß an der inneren Röhrenwand und war nach außen in etwa 1 cm Entfernung durch eine 0,03 mm dicke Aluminiumfolie auf breite Unterlage gekittet, abgedichtet. Das Hochvakuum wurde wie üblich mit einer Gaede- und einer Diffusionspumpe hergestellt, die Quecksilberdämpfe mit Kohlensäurekältemischung ausgefroren. Als Hochspannungsquelle diente ein Induktor, der mit Wechselstrom gespeist wurde. Das Röntgenrohr konnte mit 20—30 kV und 30—40 mA dauernd belastet werden. Die Belichtungszeit der Aufnahmen lag zwischen 1–3 Stunden.

IV. Justierung von Spektrometer, Kristall und Platte

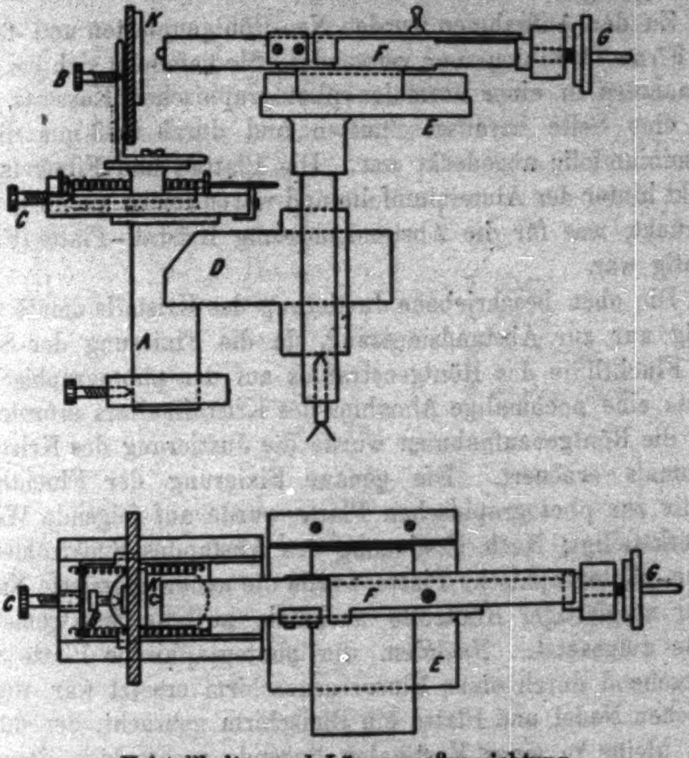
Die Drehachse des Spektrometers wurde durch eine genau zentrierte Nadel, die auf einer dreikantigen Messinghohlbüchse saß, dargestellt. Genau zentriert war die Nadel dann, wenn auf einem vertikal hinter die Nadel gestellten Papierschirm und bei Beleuchten der Nadel senkrecht zum Schirm, der Nadelschatten beim Drehen der Spektrometerachse keine Schwankungen zeigte. Mittels des Fluoreszenzschirmes wurde der Nadelschatten in die Mitte des vom Spalt ausgeblendeten Röntgenstrahlenbündels gebracht. Eine zweite genau zentrierte Nadel, die auf dem Spektrometerarm saß, der später die Kassette mit Platte trug, wurde mit der ersten Nadel durch Beobachtung auf dem Fluoreszenzschirm in Deckung gebracht. Bei der Deckung der Nadeln konnte ein Abweichen von $^1/_4$ der Nadeldicke noch genau beobachtet werden. Durch wiederholte Einstellungen, indem man die zweite Nadel einmal von der einen dann von der anderen Seite bis zu der Stellung, wo sie in Deckung waren, hineindrehte und Bildung der Mittelwerte, wurde der Fehler noch reduziert. Damit war der Zentralstrahl Spalt–Spektrometerachse (1. Nadel)—2. Nadel gekennzeichnet. Durch eine in etwa 3 m Entfernung aufgestellte kleine Lampe konnte in umgekehrter Richtung der Zentralstrahl optisch dargestellt werden. Die kleine Lampe mußte genau in die Lage gebracht werden, daß sich auf einem Papierschirm an der Röntgenröhre die Schattenbilder der Nadeln wieder deckten. Der Nadelschatten war hier bei parallelem Licht gleich der Dicke der Nadel. Die Abweichung des Zentralstrahles von der Spektrometerachse hatte als größten Wert 0,1 mm, dieser machte sich im Wert der gemessenen Gitterkonstante mit 0,2 Proz. bemerkbar. Ein Spalt zwischen Lampe und 2. Nadel blendete auf diese Weise ein entgegen dem Röntgenstrahlbündel verlaufendes Lichtzentralstrahlenbündel aus und mit ihm wurde die weitere Justierung vorgenommen. Durch Reflexion des Lichtzentralstrahlenbündels an einer planparallelen Glasplatte auf dem Kristalltisch und Drehen um 180° konnte festgestellt werden, ob der Lichtzentralstrahl genau senkrecht zur Achse verlief.

Eine dreikantige Messinghülse *A* erlaubte es den Kristallhalter, Fig. 1, fest auf die Spektrometerachse aufzuklemmen. Der Kristall *K* war am Kristallhalter mit Klebwachs befestigt. Mittels Reflexion des Lichtzentralstrahles an der Spaltfläche des Kristalls wurde der letztere durch Änderung der Anschlagschraube *B* parallel der Drehachse des Spektrometers gestellt. Fehler beträgt $^1/_{300}$. Die Einstellung des Kristalls in die Spektrometerachse auf 0,05 mm genau, geschah wieder mit dem Lichtzentralstrahl und dem dabei mit Lycopodiumsamen bestäubten Kristall mit Hilfe einer Schlittenverschiebung (betätigt durch *C*), wie das in einer Arbeit von E. Wagner[1]) ausführlich beschrieben ist.

Um die Bedingung der Fokussierung zu erfüllen, mußte genau der Abstand Spalt–Kristall und andererseits Kristall–Platte ermittelt werden können. Der Kristallhalter trug senkrecht zur Spaltfläche des Kristalls einen dreikantigen Arm *D*, auf den ein Tischchen *E* aufgeschoben und festgeschraubt wurde. Auf dieses Tischchen wurde eine nach dem Prinzip des Endmaßes hergestellte Längenmeßvorrichtung im Rechtwinkelanschlag aufgesetzt. Am Ende des Meßstabes befand sich ein Stift, der durch die Mikrometerschraube *G* herausgedreht

---

[1]) E. Wagner, Ann. d. Phys. **49**. S. 631. 1916.



Kristallhalter und Längenmeßvorrichtung

Fig. 1

werden konnte. Man stellte nun den Meßstab auf feine Berührung mit der Spaltfläche des Kristalls und der den Spalt abdeckenden Aluminiumfolie ein. Nach Umschwenkung des Kristallhalters um 180° wurde nun auf Berührung mit der Spaltfläche des Kristalls und der senkrecht zum Spektrometerarm gestellten photographischen Platte eingestellt. Nach vorsichtigem Abnehmen des Meßstabes erfolgte die Ausmessung desselben auf der Teilmaschine (Fehler ± 0,02 mm). Der Abstand Kristall–Spalt war nicht bei allen Aufnahmen genau derselbe. Da nämlich der Spalt im Innern des Röntgenrohres saß und bei Erneuern des Glühfadens der Brennfleck sich manchmal etwas verlagerte, so mußte das Spektrometer danach eingestellt und neu orientiert werden. Dies wurde dann bei den Auswertungen der Platten entsprechend in Betracht gezogen.

Zu den Aufnahmen wurden Neo-Röntgenplatten und -filme der Firma C. Schleussner verwendet. Sie befanden sich bei den Aufnahmen in einer normalen photographischen Kassette, bei der eine Seite herausgeschnitten und durch 0,03 mm dicke Aluminiumfolie abgedeckt war. Die Platten und Filme lagen direkt hinter der Aluminiumfolie und waren leicht an diese angedrückt, was für die Abstandsmessung Kristall–Platte (Film) wichtig war.

Die oben beschriebene Justierung des Kristalls diente vorläufig nur zur Abstandsmessung, da die Fixierung der Spur der Fluchtlinie des Röntgenstrahles auf der photographischen Platte eine nochmalige Abnahme des Kristallhalters erforderte. Für die Röntgenaufnahmen wurde die Justierung des Kristalls nochmals erneuert. Die genaue Fixierung der Fluchtlinie relativ zur photographischen Platte wurde auf folgende Weise bewerkstelligt: Nach Festlegung des Abstandes Spektrometerachse–photographische Platte wurde die genau zentrierte Nadel unter sorgfältiger Kontrolle nochmals auf die Spektrometerachse aufgesetzt. Nachdem die photographische Platte vorübergehend durch einen Fluoreszenzschirm ersetzt war, wurde zwischen Nadel und Platte ein Bleischirm gebracht, der durch zwei kleine in einer Vertikalen liegende rechteckige Blenden den Nadelschatten auf dem Fluoreszenzschirm erkennen ließ. (Fig. 2a.) Nachdem die Platte in den Plattenhalter wieder eingeschoben war, wurde sie mit dem Spektrometerarm um gleiche, am Spektrometer abzulesende Winkelbeträge nach beiden Seiten geschwenkt (Stellung II und III) und jedesmal im Primärröntgenlicht kurz belichtet. Fig. 2b (übertrieben gezeichnet): Stellung II Aufnahme der rechten übereinanderliegenden Marken, Stellung III: Aufnahme der linken Marken. Die Mitte der beiden Nadelbilder ergab auf 0,01 mm genau die Spur der Fluchtlinie, die gleichzeitig bei der Ausphotometrierung der Linien ausgemessen wurde. Aus der Stellung I wurde nun die Platte auf den Winkel 2φ eingestellt, berechnet nach der bekannten Formel:

$$n\lambda = 2d \sin \varphi ,$$

wo n die Ordnungszahl, λ die Wellenlänge, φ den Reflexionswinkel und d die Gitterkonstante bedeutet.

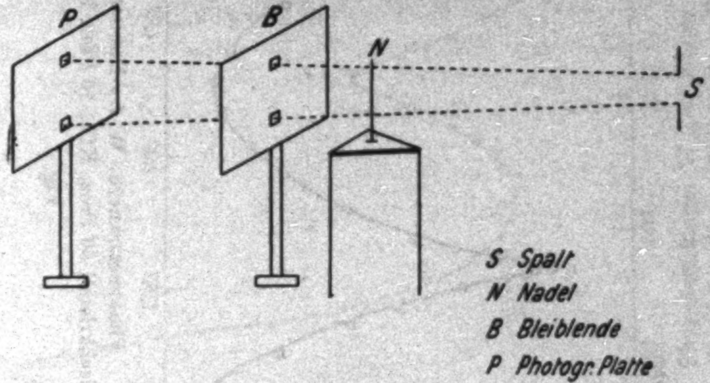


Fig. 2a

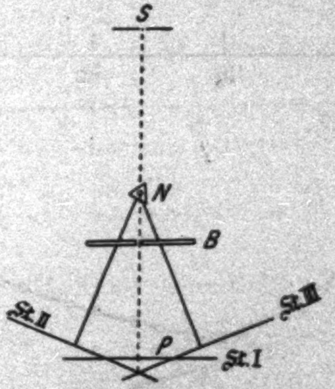
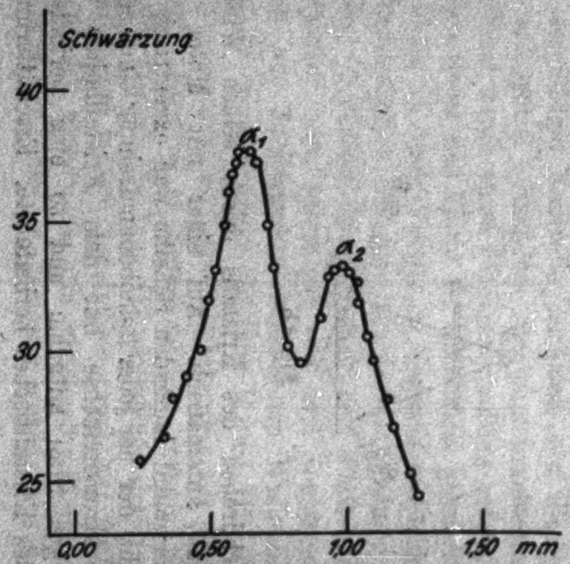
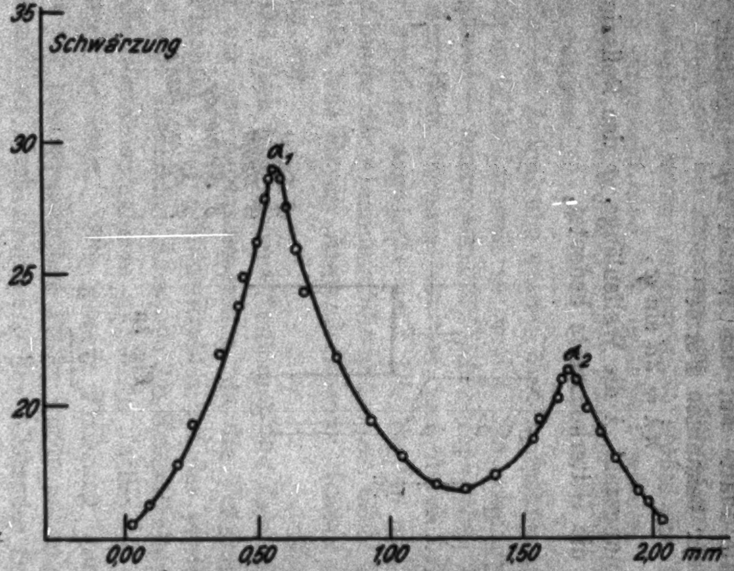


Fig. 2b

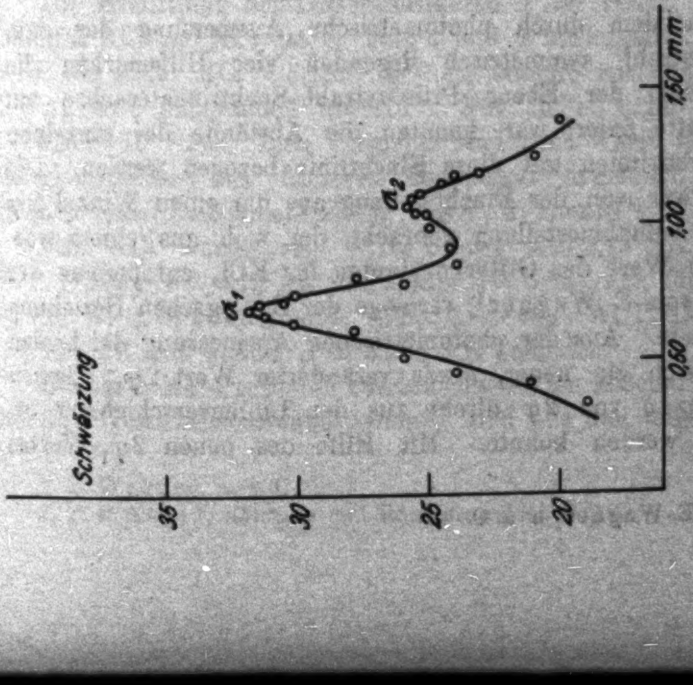
Das Durchdrehen des Kristalls durch seinen Winkelbereich geschah automatisch. Auf einer mit Motor angetriebenen horizontal laufenden Scheibe war exzentrisch ein Stift angebracht, der bei jeder Scheibenumdrehung einen senkrecht zur Spektrometerachse mit dem Kristallhalter verbundenen langen Stab mitnahm und so eine periodische Schwenkung des Kristalltisches herbeiführte. Erschütterungen



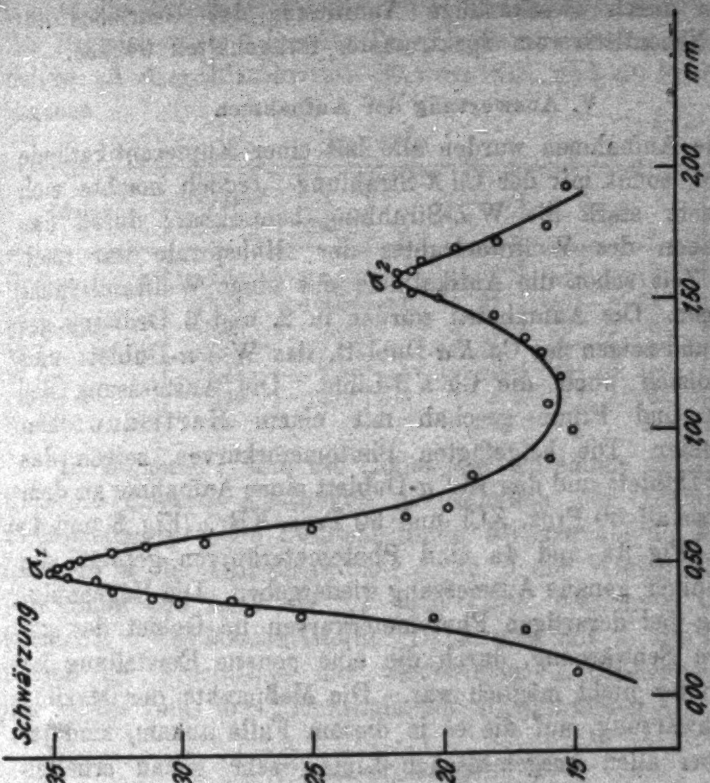
Photometerkurve: Cu $K\alpha$-Dublett
Mischkristall 50 Proz. KCl, 50 Proz. KBr
Fig. 3



Photometerkurve: W $L\alpha$-Dublett
Mischkristall 50 Proz. KCl, 50 Proz. KBr
Fig. 4



Photometerkurve: Cu Kα-Dublett
Mischkristall 80 Proz. KCl, 20 Proz. KBr
Fig. 3a



Photometerkurve: W Lα-Dublett
Mischkristall 80 Proz. KCl, 20 Proz. KBr
Fig. 4a

konnten durch zweckmäßige Anordnung des Getriebes auf einem Nebentisch vom Spektrometer ferngehalten werden.

V. Auswertung der Aufnahmen

Die Aufnahmen wurden alle mit einer Kupferantikathode gemacht, somit mit der Cu *K*-Strahlung. Jedoch machte sich auch sehr stark die W *L*-Strahlung bemerkbar; durch das Zerstäuben des Wolframdrahtes der Glühspirale war nach kurzer Zeit schon die Antikathode mit einer Wolframschicht überzogen. Die Aufnahmen wurden in 2. und 3. Ordnung gemacht und zeigen das Cu $K\alpha$-Dublett, das W $L\alpha$-Dublett und die meisten auch die Cu $K\beta$-Linie. Die Ausmessung der Platten und Filme geschah mit einem Hartmannschen Photometer. Die beigefügten Photometerkurven zeigen das Cu $K\alpha$-Dublett und das W $L\alpha$-Dublett einer Aufnahme an dem Mischkristall 50 Proz. KCl und 50 Proz. KBr. (Fig. 3 und 4.)

In Fig. 3a und 4a sind Photometerkurven gezeigt, die eine weniger genaue Ausmessung wiedergeben. Die Ungenauigkeit lag bei derartigen Photometerkurven im Gebiet der geringeren Schwärzung, durch die eine genaue Einstellung im Photometer nicht möglich war. Die Meßpunkte der Maxima der Schwärzung, auf die es in diesem Falle ankam, sind jedoch bei allen ausgemessenen Linien sehr genau erhalten worden.

Nachdem durch photometrische Ausmessung der zum Primärstrahl symmetrisch liegenden vier Hilfsmarken die Fluchtlinie der Ebene Primärstrahl–Spektrometerachse auf der Platte fixiert war, konnten die Abstände der einzelnen Interferenzlinien auf diese Fluchtlinie bezogen werden. Die Platte war von der Fluchtstellung aus um einen Winkel 2φ in die Aufnahmestellung gebracht, der sich aus einem vorläufigen Wert der Gitterkonstanten für KCl, entnommen der Arbeit von E. Wagner[1]) vermöge der Braggschen Beziehung errechnete. Aus der photometrischen Ausmessung der Linien ergab sich ein neuer, etwas veränderter Wert $2\varphi_1$, dessen Differenz δ von 2φ direkt aus der Linienverschiebung ermittelt werden konnte. Mit Hilfe des neuen $2\varphi_1$-Wertes konnte die Gitterkonstante des Mischkristalls berechnet werden. Als Beispiel ist in folgender Tabelle die Auswertung der Aufnahme an dem Mischkristall 50 Proz. KCl und 50 Proz. KBr gegeben.

---

[1]) E. Wagner, a. a. O.

Tabelle 1

Linien	Abstände mm	a mm	δ	2φ	d in ÅE
Cu $K\alpha_2$ . . .	28,00	+2,58	+1° 5′ 7″	57° 15′ 13″	3,216
Cu $K\alpha_1$ . . .	27,66	+2,24	+0° 56′ 32″	57° 6′ 38″	3,215
Fluchtlinie . .	25,42	0,00	0° 0′ 0″	56° 10′ 6″	
W $L\alpha_2$	22,55	−2,87	−1° 12′ 26″	54° 57′ 40″	3,217
W $L\alpha_1$	21,44	−3,98	−1° 40′ 26″	54° 29′ 40″	3,218
Cu $K\beta$	13,42	−12,00	−5° 2′ 6″	51° 8′ 0″	3,218

In Kolumne 1 sind die Linien der Aufnahme angegeben, in 2 die direkten Messungen der Maxima der Linien am Photometer, in 3 die Linienabstände, bezogen auf die Fluchtlinie, in 4 der Differenzwinkel δ, in 5 der Winkel 2φ für jede Linie und in 6 die für jede Linie bestimmte Gitterkonstante d des Mischkristalls. Dabei sind mit + die Linien rechts der Fluchtlinie mit wachsendem λ bezeichnet und mit − die links der Fluchtlinie mit abnehmendem λ.

VI. Die Messungen

Die Ermittlung der Gitterkonstanten d der beiden Komponenten KCl und KBr ist in Tab. 2 und 3 niedergelegt. Der Wert von d für KCl $= 3{,}136 \cdot 10^{-8}$ cm stimmt mit dem von E. Wagner[2]) gefundenen überein. Für KBr ergab sich $d = 3{,}295 \cdot 10^{-8}$ cm. Zum Vergleich sind noch Werte für die Gitterkonstanten aus früheren Messungen angeführt, entnommen einer Zusammenstellung von P. P. Ewald[3]):

Für KCl wurde von W. L. Bragg $d = 3{,}13$ ÅE, von W. P. Davey $d = 3{,}13$ ÅE und später $d = 3{,}138$ ÅE; für KBr von R. W. S. Wyckoff $d = 3{,}295$ AE, von W. P. Davey $d = 3{,}30$ ÅE und später $d = 3{,}285$ ÅE gefunden.

Die nach Mol-Prozenten zusammengesetzten Mischkristalle und ihre Gitterkonstantenbestimmung sind aus den folgenden

---

2) E. Wagner, a. a. O.

3) P. P. Ewald, Kristalle und Röntgenstrahlen S. 297.

Tabelle 2

KCl

Bezeichnung der Platte (Ordnung)	Linien	φ	d in ÅE
Nr. 16 ($n = 2$)	Cu $K\alpha_2$	29° 26′ 5″	3,136
	Cu $K\alpha_1$	29° 20′ 18″	3,137
	W $L\alpha_2$	28° 14′ 39″	3,137
	W $L\alpha_1$	28° 1′ 23″	3,136
	Zn $K\alpha_2$	27° 13′ 46″	3,136
	Zn $K\alpha_1$	27° 9′ 53″	3,137
	Cu $K\beta$	26° 17′ 55″	3,135
Nr. 39 ($n = 3$)	Cu $K\alpha_2$	47° 28′ 39″	3,136
	Cu $K\alpha_1$	47° 18′ 52″	3,136
	W $L\alpha_1$	44° 48′ 33″	3,136
	Cu $K\beta$	41° 37′ 58″	3,137

Mittelwert $d = 3{,}1362$ ÅE

Tabelle 3

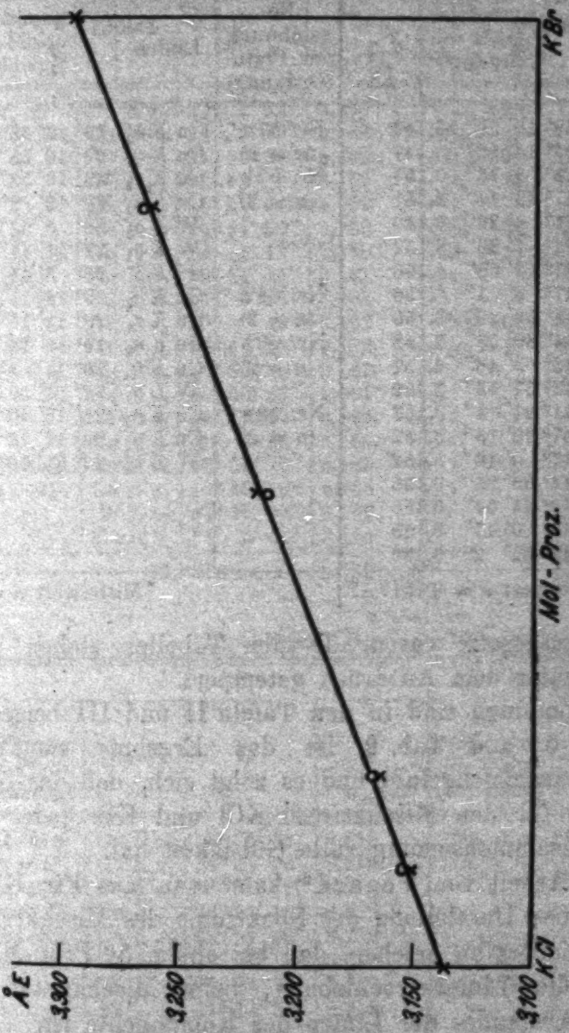
KBr

Bezeichnung der Platte (Ordnung)	Linien	φ	d in ÅE
Nr. 50 ($n = 2$)	Cu $K\alpha_1$	27° 48′ 10″	3,295
	W $L\alpha_2$	26° 46′ 48″	3,295
	W $L\alpha_1$	26° 33′ 7″	3,296
	Cu $K\beta$	24° 55′ 9″	3,297
Nr. 52 ($n = 2$)	Cu $K\alpha_2$	27° 53′ 25″	3,293
	Cu $K\alpha_1$	27° 49′ 30″	3,293
	W $L\alpha_2$	26° 45′ 24″	3,297
	W $L\alpha_1$	26° 33′ 49″	3,295
	Cu $K\beta$	24° 55′ 42″	3,296

Mittelwert $d = 3{,}2952$ ÅE

Tabellen zu ersehen. Bei der Tab. 7 ist noch zu erwähnen, daß die untersuchten Mischkristalle nicht aus den beiden Komponenten KCl von KBr zusammengeschmolzen waren, sondern, daß die Schmelze aus auf bekannte Weise gewonnenen Mischkristallen zusammengesetzt war. Es wurden Mischkristalle von 80 Proz. KCl und 20 Proz. KBr und solche von 20 Proz. KCl und 80 Proz. KBr nochmals durch Schmelzen vereinigt und dadurch Mischkristalle der Zusammensetzung 50 Proz. KCl und 50 Proz. KBr gewonnen. Dies sollte als eine Nachprüfung der Zusammensetzung der Mischkristalle gelten und es ergab sich, daß die Gitterkonstante des so gewonnenen Mischkristalls dieselbe war, wie bei dem, der aus den beiden Komponenten direkt gewonnen war.

Die Messungen, welche an Kristallen, die nach dem Schmelzvorgang nochmals mehrere Stunden lang erhitzt und langsam abgekühlt waren, gemacht wurden, ergaben innerhalb der Fehlerquellen dieselben Resultate wie die an Kristallen, die nicht dieser eben erwähnten nochmaligen Erhitzung und



Gitterkonstanten der Mischkristalle von KCl und KBr
× Nicht getemperte Kristalle
O Getemperte Kristalle

Fig. 5

Tabelle 4

Mischkristall 90 Proz. KCl, 10 Proz. KBr

				Getempert 80 Std. bei 300°			
Bezeichnung der Platte (Ordnung)	Linien	φ	d in ÅE	Bezeichnung der Platte (Ordnung)	Linien	φ	d in ÅE
Nr. 18	Cu $K\alpha_2$	29° 18′ 59″	3,147	Nr. 57a[1]	Cu $K\alpha_2$	29° 15′ 48″	3,153
($n = 2$)	Cu $K\alpha_1$	29° 14′ 12″	3,147	($n = 2$)	Cu $K\alpha_1$	29° 10′ 38″	3,153
	W $L\alpha_2$	28° 6′ 16″	3,151	Nr. 57b	Cu $K\alpha_2$	29° 16′ 58″	3,151
	W $L\alpha_1$	27° 52′ 47″	3,151	($n = 2$)	Cu $K\alpha_1$	29° 12′ 2″	3,150
	Zn $K\alpha_2$	27° 6′ 26″	3,149		W $L\alpha_2$	28° 5′ 52″	3,152
	Zn $K\alpha_1$	27° 1′ 26″	3,152		W $L\alpha_1$	27° 51′ 44″	3,153
Nr. 28	Cu $K\alpha_2$	47° 12′ 58″	3,150		Cu $K\beta$	26° 6′ 47″	3,155
($n = 3$)	Cu $K\alpha_1$	47° 3′ 1″	3,150	Nr. 58a	Cu $K\alpha_2$	29° 16′ 11″	3,152
	W $L\alpha_2$	44° 59′ 0″	3,150	($n = 2$)	Cu $K\alpha_1$	29° 11′ 16″	3,152
	W $L\alpha_1$	44° 30′ 58″	3,153	Nr. 58b	Cu $K\alpha_2$	29° 16′ 18″	3,152
	Zn $K\alpha_2$	43° 5′ 46″	3,151	($n = 2$)	Cu $K\alpha_1$	29° 11′ 8″	3,152
	Zn $K\alpha_1$	42° 57′ 43″	3,152		W $L\alpha_1$	27° 51′ 59″	3,153
	Cu $K\beta$	41° 21′ 4″	3,153	Nr. 58c	Cu $K\alpha_2$	29° 15′ 40″	3,152
Nr. 27	Cu $K\alpha_2$	47° 10′ 15″	3,152	($n = 2$)	Cu $K\alpha_1$	29° 11′ 16″	3,152
($n = 3$)	Cu $K\alpha_1$	47° 0′ 16″	3,152		W $L\alpha_1$	27° 51′ 26″	3,153
	W $L\alpha_2$	44° 58′ 25″	3,155				
	W $L\alpha_1$	44° 26′ 54″	3,156				
	Zn $K\alpha_2$	43° 0′ 47″	3,155				
	Zn $K\alpha_1$	42° 52′ 2″	3,156				
		Mittelwert d =	3,1517 ÅE			Mittelwert d =	3,1523

Abkühlung ausgesetzt waren. In den Tabellen stehen diese Ergebnisse unter dem Ausdruck getempert.

Die Aufnahmen sind in den Tafeln II und III beigefügt.

In Fig. 5 und Tab. 9 ist das Ergebnis sämtlicher Messungen zusammengefaßt und es zeigt sich, daß das Additivitätsgesetz für den Mischkristall KCl und KBr jeder prozentualen Zusammensetzung volle Gültigkeit hat.

In der Arbeit von Vegard[2]) kann man (aus Fig. 1), die eine graphische Darstellung des Spektrums des Mischkristalls KCl, KBr wiedergibt, ersehen, daß bei einem 50 Proz.-Mischverhältnis, die Linienverschiebung, beim Mischkristall die Hälfte des Abstandes der Linien der Komponente ist.

---

1) Die beigefügten a, b u. c bedeuten, daß bei einer Aufnahme 2 oder 3 Kristalle übereinander angeordnet waren. Die Interferenzlinie jedes Kristalls wurden jedoch für sich ausgewertet.

2) L. Vegard, a. a. O.

Tabelle 5

Mischkristall 80 Proz. KCl, 20 Proz. KBr

				Getempert 100 Std. bei 200°			
Bezeichnung der Platte (Ordnung)	Linien	φ	d in ÅE	Bezeichnung der Platte (Ordnung)	Linien	φ	d in ÅE
Nr. 35	Cu $K\alpha_2$	29° 7′ 42″	3,166	Nr. 59a	Cu $K\alpha_2$	29° 5′ 51″	3,169
($n = 2$)	Cu $K\alpha_1$	29° 2′ 39″	3,166	($n = 2$)	Cu $K\alpha_1$	29° 0′ 48″	3,168
	W $L\alpha_2$	27° 55′ 38″	3,169	Nr. 59b	Cu $K\alpha_2$	29° 7′ 0″	3,167
	W $L\alpha_1$	27° 42′ 2″	3,169	($n = 2$)	Cu $K\alpha_1$	29° 2′ 21″	3,166
	Zn $K\alpha_2$	26° 55′ 44″	3,169		W $L\alpha_1$	27° 42′ 50″	3,168
	Zn $K\alpha_1$	26° 51′ 50″	3,169	Nr. 60a	Cu $K\alpha_2$	29° 6′ 56″	3,167
	Cu $K\beta$	26° 1′ 12″	3,166	($n = 2$)	Cu $K\alpha_1$	29° 2′ 0″	3,167
Nr. 43	Cu $K\alpha_2$	29° 11′ 25″	3,161		W $L\alpha_2$	27° 56′ 8″	3,168
($n = 2$)	Cu $K\alpha_1$	29° 6′ 23″	3,161		W $L\alpha_1$	27° 41′ 54″	3,169
	W $L\alpha_2$	28° 0′ 15″	3,162	Nr. 60b	Cu $K\alpha_2$	29° 7′ 4″	3,167
	W $L\alpha_1$	27° 46′ 29″	3,162	($n = 2$)	Cu $K\alpha_1$	29° 2′ 7″	3,167
Nr. 45a	Cu $K\alpha_2$	46° 59′ 20″	3,161		W $L\alpha_2$	27° 55′ 45″	3,169
($n = 3$)	Cu $K\alpha_1$	46° 50′ 28″	3,161		W $L\alpha_1$	27° 41′ 46″	3,170
	W $L\alpha_1$	44° 18′ 27″	3,164				
	Cu $K\beta$	41° 7′ 38″	3,168				
Nr. 45b	Cu $K\alpha_2$	46° 55′ 0″	3,165				
($n = 3$)	Cu $K\alpha_1$	46° 45′ 16″	3,165				
	W $L\alpha_1$	44° 13′ 53″	3,169				
	Cu $K\beta$	41° 5′ 46″	3,169				
			Mittelwert d = 3,1654 ÅE				Mittelwert d = 3,1679 AE

Tabelle 6

Mischkristall 50 Proz. KCl, 50 Proz. KBr

				Getempert 100 Std. bei 150°			
Bezeichnung der Platte (Ordnung)	Linien	φ	d in ÅE	Bezeichnung der Platte (Ordnung)	Linien	φ	d in ÅE
Nr. 47a	Cu $K\alpha_2$	28° 35′ 38″	3,219	Nr. 61a	Cu $K\alpha_2$	28° 37′ 35″	3,216
($n = 2$)	Cu $K\alpha_1$	28° 31′ 28″	3,219	($n = 2$)	Cu $K\alpha_1$	28° 32′ 18″	3,217
Nr. 47b	Cu $K\alpha_2$	28° 36′ 1″	3,219		W $L\alpha_2$	27° 27′ 26″	3,219
($n = 2$)	Cu $K\alpha_1$	28° 31′ 13″	3,219		W $L\alpha_1$	27° 14′ 14″	3,219
Nr. 48a	Cu $K\alpha_2$	28° 37′ 36″	3,216		Cu $K\beta$	25° 35′ 31″	3,217
($n = 2$)	Cu $K\alpha_1$	28° 33′ 19″	3,215	Nr. 61b	Cu $K\alpha_2$	28° 39′ 48″	3,213
	W $L\alpha_2$	27° 28′ 50″	3,217	($n = 2$)	Cu $K\alpha_1$	28° 35′ 21″	3,212
	W $L\alpha_1$	27° 14′ 50″	3,218		W $L\alpha_2$	27° 32′ 8″	3,211
	Cu $K\beta$	25° 34′ 0″	3,218		W $L\alpha_1$	27° 18′ 1″	3,213
Nr. 48b	Cu $K\alpha_2$	28° 38′ 14″	3,215		Cu $K\beta$	25° 36′ 43″	3,213
($n = 2$)	Cu $K\alpha_1$	28° 33′ 12″	3,216				
	W $L\alpha_1$	27° 14′ 58″	3,218				
	Cu $K\beta$	25° 34′ 0″	3,218				
Nr. 49	Cu $K\alpha_2$	46° 3′ 20″	3,211				
($n = 3$)	Cu $K\alpha_1$	45° 54′ 30″	3,210				
	W $L\alpha_1$	43° 28′ 7″	3,213				
	Cu $K\beta$	40° 21′ 26″	3,217				
			Mittelwert d = 3,2163 ÅE				Mittelwert d = 3,2150 ÅE

Tabelle 7

Mischkristall 50 Proz. KCl, 50 Proz. KBr

				Getempert 150 Std. bei 300°			
Bezeichnung der Platte (Ordnung)	Linien	φ	d in ÅE	Bezeichnung der Platte (Ordnung)	Linien	φ	d in ÅE
Nr. 55a	Cu $K\alpha_2$	28° 39′ 45″	3,218	Nr. 62a	Cu $K\alpha_2$	28° 37′ 43″	3,216
($n = 2$)	Cu $K\alpha_1$	28° 33′ 8″	3,216	($n = 2$)	Cu $K\alpha_1$	28° 32′ 45″	3,216
	W $L\alpha_2$	27° 28′ 58″	3,217		W $L\alpha_2$	27° 28′ 12″	3,218
	W $L\alpha_1$	27° 16′ 15″	3,213		W $L\alpha_1$	27° 14′ 22″	3,219
Nr. 55b	Cu $K\alpha_2$	28° 38′ 27″	3,215		Cu $K\beta$	25° 33′ 45″	3,219
($n = 2$)	Cu $K\alpha_1$	28° 33′ 16″	3,216	Nr. 62b	Cu $K\alpha_2$	28° 38′ 45″	3,215
	W $L\alpha_2$	27° 29′ 9″	3,217	($n = 2$)	Cu K α_1	28° 34′ 3″	3,214
	W $L\alpha_1$	27° 17′ 1″	3,215		W $L\alpha_1$	27° 15′ 32″	3,217
Nr. 56a	Cu $K\alpha_2$	28° 37′ 25″	3,217		Cu $K\beta$	25° 33′ 58″	3,219
($n = 2$)	Cu $K\alpha_1$	28° 32′ 30″	3,217				
	W $L\alpha_2$	27° 30′ 5″	3,215				
	W $L\alpha_1$	27° 15′ 35″	3,217				
Nr. 56b	Cu $K\alpha_2$	28° 39′ 14″	3,214				
($n = 2$)	Cu $K\alpha_1$	28° 33′ 32″	3,215				
	W $L\alpha_2$	27° 31′ 46″	3,212				
	W $L\alpha_1$	27° 17′ 40″	3,213				
	Cu $K\beta$	25° 35′ 43″	3,215				
Mittelwert $d = 3{,}2151$ ÅE				Mittelwert $d = 3{,}2170$ ÅE			

Tabelle 8

Mischkristall 20 Proz. KCl, 80 Proz. KBr

				Getempert 150 Std. bei 180°			
Bezeichnung der Platte (Ordnung)	Linien	φ	d in ÅE	Bezeichnung der Platte (Ordnung)	Linien	φ	d in ÅE
Nr. 51a	Cu $K\alpha_2$	28° 9′ 2″	3,266	Nr. 63a	Cu $K\alpha_2$	28° 9′ 48″	3,265
($n = 2$)	Cu $K\alpha_1$	28° 4′ 22″	3,266	($n = 2$)	Cu $K\alpha_1$	28° 5′ 36″	3,264
	W $L\alpha_2$	27° 3′ 16″	3,264		W $L\alpha_2$	27° 1′ 0″	3,268
	W $L\alpha_1$	26° 49′ 40″	3,265		W $L\alpha_1$	26° 47′ 2″	3,269
Nr. 51b	Cu $K\alpha_2$	28° 12′ 38″	3,260	Nr. 63b	Cu $K\alpha_2$	28° 11′ 28″	3,262
($n = 2$)	Cu $K\alpha_1$	28° 7′ 29″	3,261	($n = 2$)	Cu $K\alpha_1$	28° 6′ 38″	3,262
	W $L\alpha_2$	27° 5′ 19″	3,260		W $L\alpha_2$	27° 3′ 58″	3,267
	W $L\alpha_1$	26° 51′ 43″	3,261		W $L\alpha_1$	26° 50′ 27″	3,268
Nr. 54a	Cu $K\alpha_2$	28° 10′ 46″	3,263		Cu $K\beta$	25° 10′ 16″	3,266
($n = 2$)	Cu $K\alpha_1$	28° 6′ 5″	3,263	Nr. 64	Cu $K\alpha_2$	28° 10′ 38″	3,264
	W $L\alpha_2$	27° 1′ 42″	3,267	($n = 2$)	Cu $K\alpha_1$	28° 5′ 58″	3,263
	W $L\alpha_1$	26° 48′ 14″	3,268		W $L\alpha_2$	27° 2′ 55″	3,265
Nr. 54b	Cu $K\alpha_2$	28° 12′ 3″	3,261		W $L\alpha_1$	26° 49′ 40″	3,265
($n = 2$)	Cu $K\alpha_1$	28° 7′ 8″	3,261				
	W $L\alpha_2$	27° 3′ 16″	3,264				
	W $L\alpha_1$	26° 50′ 18″	3,264				
Mittelwert $d = 3{,}2634$ ÅE				Mittelwert $d = 3{,}2648$ ÅE			

Tabelle 9

Gitterkonstante *d* in ÅE
Differenz der Gitterkonstanten *Δd* in ÅE

	KCl	90% KCl 10% KBr	80% KCl 20% KBr	50% KCl 50% KBr	50% KCl 50% KBr	20% KCl 80% KBr	KBr
Beob. *d*	3,1362	3,1517	3,1654	3,2163	3,2151	3,2634	3,2952
Beob. *d* (getempert)		3,1523	3,1679	3,2150	3,2170	3,2648	
Errechnet *d*		3,1521	3,1680	3,2157	3,2157	3,2634	
Beob. *Δd*		0,0155	0,0292	0,0801	0,0789	0,1272	0,1590
Beob. *Δd* (getempert)		0,0161	0,0317	0,0788	0,0808	0,1286	
Errechnet *Δd*		0,0159	0,0318	0,0795	0,0795	0,1272	

Nach **Grimm** und **Herzfeld**[1]) sollte nach der Gittertheorie für die Gitterkonstante eines kubischen Mischkristalls folgende Gleichung gelten:

$$d_m^{n-1} = d_1^{n-1} \cdot x + d_2^{n-1}(1-x),$$

wo d_m die Gitterkonstante des Mischkristalls, d_1 und d_2 die Gitterkonstanten der Komponenten, x die Molprozente der Komponente d_1, $1-x$ die Molprozente der Komponente d_2 und n den Abstoßungsexponenten bedeuten.

Für die Alkalihalogenide wäre nach der Gittertheorie für n etwa 9 zu setzen, da M. **Born**[2]) für n die Werte zwischen 7 und 10 angegeben hat. Außerdem haben **Grimm** und **Herzfeld** auch den Wert 4 für n gefunden.

Das **Vegard**sche Additivitätsgesetz würde in dieser Form lauten:

$$d_m = d_1 \cdot x + d_2 \cdot (1-x),$$

wo $n - 1 = 1$ ist.

In der Tab. 10 ist eine Zusammenstellung der Differenz der Gitterkonstanten *Δd* gegeben für die beobachteten, die nach **Vegard** und die nach **Grimm** und **Herzfeld** für $n = 9$ und $n = 4$ errechneten Werte. Die beobachteten Werte stimmen in den Fehlergrenzen mit den nach **Vegard** errechneten überein, während die nach der **Grimm-Herzfeld**-

---

[1]) H. G. **Grimm** und K. F. **Herzfeld**, a. a. O.

[2]) M. **Born**, Fortschr. d. math. Wiss. 4. 2. Aufl. S. 735.

Tabelle 10

Differenz der Gitterkonstanten Δd in ÅE

	90 % KCl 10 % KBr	80 % KCl 20 % KBr	50 % KCl 50 % KBr	20 % KCl 80 % KBr
Δd beob.	0,0158	0,0304	0,0797	0,1279
Δd errechn. nach Vegard	0,0159	0,0318	0,0795	0,1272
Δd errechn. nach Grimm und Herzfeld $n = 4$	0,0167	0,0332	0,0815	0,1285
Δd errechn. nach Grimm und Herzfeld $n = 9$	0,0186	0,0365	0,0864	0,1318

schen Formel besonders für $n = 9$ errechneten Werte keine in den Fehlergrenzen liegende Übereinstimmung ergeben.

VII. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde unter Anwendung der Braggschen Interferenz-Reflexionsmethode die Änderung der Gitterkonstante als Funktion der nach Molprozenten zusammengesetzten Mischkristalle KCl-KBr untersucht.

Für die Gitterkonstante von KCl wurde der Wert

$$d = 3{,}1362\ \text{ÅE}, \quad \text{für KBr}\ d = 3{,}2952\ \text{ÅE}$$

gefunden.

Neue Interferenzlinien, die sich bei einer regelmäßigen Verteilung der Komponenten im Mischkristall hätten zeigen müssen, konnten nicht festgestellt werden.

Das Additivitätsgesetz in der Form von Vegard hat für die Mischkristallreihe KBl-KBr volle Gültigkeit.

Herr Prof. Dr. E. Wagner gab die Anregung zu vorliegender Arbeit und förderten er, sowie Herr Prof. Dr. Fr. Harms den Fortgang der Arbeit durch dauerndes Interesse und wertvolle Ratschläge, wofür ihnen hier mein besonderer Dank ausgesprochen sei. Außerdem bin ich Hrn. Prof. Weinland für längere Überlassung eines großen Platintiegels zu vielem Dank verpflichtet.

(Eingegangen am 11. August 1928)

6. *Über die senkrechte Ablenkung langsamer Elektronen an Gasmolekülen;*

von Rudolf Kollath

Inhalt: I. Problemstellung. — II. Zur Meßmethode: 1. Prinzipielles zur Anordnung und Messung. 2. Apparative Einzelheiten. 3. Angaben über Schaltungen und Elektrometer. 4. Fehlerquellen und Kontrollmaßnahmen. — III. Ergebnisse: 1. Geschwindigkeitsfragen. 2. Hauptmeßergebnisse. 3. Vergleich mit dem Wirkungsquerschnitt. — IV. Zusammenfassung.

I. Problemstellung

Es ist von großem Interesse, die einzelnen Summanden festzustellen, aus denen sich der Wirkungsquerschnitt von Gasmolekülen gegenüber freien Elektronen zusammensetzt.[1]) Zu diesem Problem liefert die vorliegende Arbeit einen Beitrag.[2])

Den Wirkungsquerschnitt der Gasmoleküle gegenüber freien Elektronen, d. h. den gesamten Querschnitt der Moleküle, der in *irgendeiner* Weise auf das freie Elektron einwirkt, können wir uns rein formal zerlegt denken in eine Anzahl von einzelnen Teilquerschnitten, ohne damit sogleich eine anschauliche Deutung verbinden zu müssen:

a) Festhaltungsquerschnitt oder Teilquerschnitt der Absorption: Q_{fest}.

b) Bremsungsquerschnitt oder Teilquerschnitt des Geschwindigkeitsverlustes (mit oder ohne Ablenkung): Q_{brems}.

c) Ablenkungsquerschnitt oder Teilquerschnitt der elastischen Reflexion (ohne Geschwindigkeitsverlust): Q_{abl}.

---

[1]) Vgl. C. **Ramsauer**, Über den Wirkungsquerschnitt der Kohlensäuremoleküle gegenüber langsamen Elektronen, Ann. d. Phys. 83. S. 1129. 1927.

[2]) Eine andere Untersuchung unter diesem Gesichtspunkte ist bereits veröffentlicht, vgl. E. **Zachmann**, Über die Diffusion langsamer Elektronen (2—30 Volt) in Wasserstoff und Argon, Ann. d. Phys. 84. S. 20. 1927.

In Buchstaben: $Q_{\mathrm{wirk}} = Q_{\mathrm{fest}} + Q_{\mathrm{brems}} + Q_{\mathrm{abl}}$.[1])

Q_{abl} bezieht sich auf die Ablenkung in allen möglichen Richtungen, so daß für seine experimentelle Bestimmung auch die Berücksichtigung aller dieser Richtungen zu verlangen wäre. Die Durchführung einer derartigen Arbeit ist aber experimentell sehr schwierig. Es wurde daher für die vorliegende Untersuchung aus dieser Aufgabe eine experimentell leichter lösbare Teilfrage herausgegriffen, nämlich die alleinige Untersuchung einer speziellen Winkelrichtung. So lautet das Thema der Arbeit:

Es soll für verschiedene Gase (in Abhängigkeit von der Elektronengeschwindigkeit und vom Druck) *ermittelt werden, wieviel Elektronen den Primärstrahl infolge Ablenkung ohne Geschwindigkeitsverlust* **senkrecht** *zur Strahlrichtung verlassen.*

II. Zur Meßmethode

1. Prinzipielles zur Anordnung und Messung

Zur Lösung unserer Aufgabe brauchen wir folgendes:

a) einen intensiven Elektronenstrahl von definierter Geschwindigkeit, dessen Intensität bekannt ist;

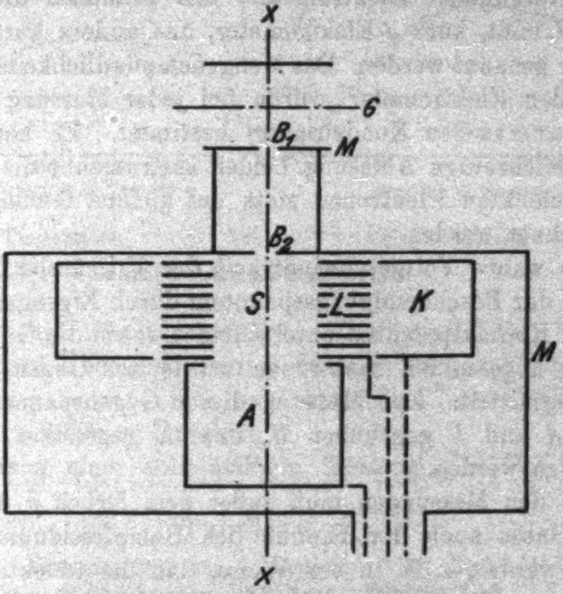
b) einen feldfreien Versuchsraum, in dem ein beliebiger Gasdruck hergestellt werden kann;

c) eine Anordnung, bei der nur senkrecht ohne Geschwindigkeitsverlust fortgeschleuderte Elektronen zur Messung kommen.

Diesen Bedingungen entspricht die in Fig. 1 schematisch gezeichnete Anordnung, die bis auf die Glühdrahteinrichtung G zylindersymmetrisch zur Achse x—x zu denken ist. Der Glühdraht G ist in der Achse eines Metallzylinders M—M angeordnet; G wird gegenüber M negativ aufgeladen, so daß die von G ausgehenden Elektronen auf dem Wege G—M auf die gewünschte Geschwindigkeit beschleunigt werden. Ein Teil von ihnen wird durch die kreisförmigen Blenden B_1 B_2 ausgesondert. Der so definierte Elektronenstrahl tritt dann in den feldfreien Stoßraum S ein. Seitlich wird S begrenzt durch den „Lamellenzylinder“ *L*, der aus dünnen ringförmigen Scheiben besteht und die Bestimmung hat, alle nicht „senkrecht“1) abgelenkten Elektronen zurückzuhalten. Gegenüber der Elektronenaustrittsblende B_2 wird *S* durch den Auffangkäfig *A* abgeschlossen. In diesen Käfig gelangen die unbeeinflußten und ein Teil der beeinflußten Elektronen. In den hinter dem Lamellenzylinder *L* angeordneten (ringförmig zu denkenden!) Käfig *K* gelangen allein die senkrecht abgelenkten Elektronen.

---

[1]) Vgl. E. **Brüche**, Bemerkungen über Zusammenhänge zwischen Wirkungsquerschnitt und Quantensprüngen, Ztschr. f. Phys. 47. S. 122. 1928.



Schema der Versuchsanordnung

Fig. 1

Der Rest der in den Versuchsraum *S* eingetretenen Elektronen wandert auf den Lamellenzylinder. *A*, *L*, *K* sind jeder für sich isoliert und können einzeln oder zusammen mit dem Elektrometer verbunden werden. Der ganze Versuchsraum mit allen Käfigen ist in üblicher Weise durch eine Metallhülle *M* elektrostatisch geschützt.

---

1) In Wirklichkeit handelt es sich um einen Winkelbereich, der sich im Mittel zu $90^\circ \pm 2{,}87^\circ$ aus den geometrischen Abmessungen des Lamellenzylinders *L* ergibt.

Bei den Messungen interessierte einerseits die gesamte Elektronenmenge J, die in den Versuchsraum S eintrat, andererseits die Elektronenmenge R, die auf den Ringkäfig K gelangte.

Für die wirkliche Messung, die mit zwei Fadenelektrometern ausgeführt wurde, werden die beiden Teilintensitäten R und J ermittelt, indem das erste Elektrometer mit A und L, das zweite mit K verbunden wird. Im folgenden soll das mit $A + L$ verbundene Elektrometer, das praktisch die Gesamtmenge J mißt, kurz J-Elektrometer, das andere kurz R-Elektrometer genannt werden. Das Mengenempfindlichkeitsverhältnis der beiden Elektrometer wurde bei jeder Messung mit Hilfe eines Harmsschen Kondensators bestimmt. Es konnte dann durch gleichzeitige Ablesung beider Instrumente die Menge R der abgelenkten Elektronen stets auf gleiche Gesamtmenge J umgerechnet werden.

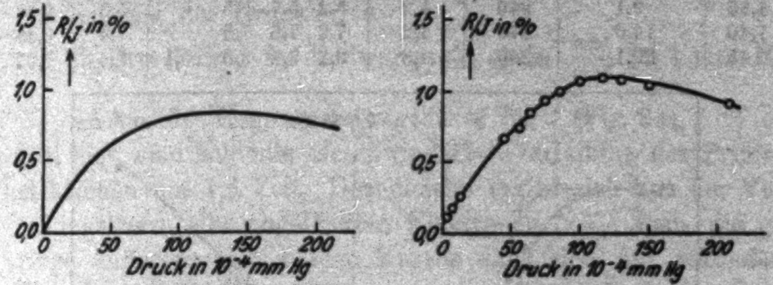
Die wahre Voltgeschwindigkeit der Primärelektronen, die sich von der Beschleunigungsspannung durch Eigengeschwindigkeit und Kontaktpotential unterscheidet, sowie die Geschwindigkeit der abgelenkten Elektronen wurde aus Gegenspannungskurven ermittelt. Zur Messung dieser Gegenspannungskurven konnte A und L gegenüber M, bzw. K gegenüber L negativ aufgeladen werden.[1])

Bei den Messungen muß außer dem Druck p des eigentlichen Gases auch der Einfluß des Dampfresiduums berücksichtigt werden, z. B. in der Weise, daß die reflektierte Elektronenmenge für zwei verschiedene Drucke bestimmt und auf die Druckdifferenz bezogen wird. Will man größere Genauigkeit und Zuverlässigkeit erreichen, so verfährt man am besten so, daß man — wie es in der Literatur oftmals geschehen ist — die Messung für eine Reihe von verschiedenen Drucken ausführt und die Neigung der R/J-Kurve über p auswertet. Hierbei ist der geradlinige Verlauf dieser Kurve gleichzeitig eine Bürgschaft für die Korrektheit der Messungen. Es ist nicht von vornherein selbstverständlich, daß die „Druckkurve“ $\left[\frac{R}{J} = f(p)\right]$ in ihrem Anfangsverlauf geradlinig ist; denn die

---

[1]) Über die Genauigkeit dieser Methode vgl. III. Ergebnisse: 1. Geschwindigkeitsfragen S. 275.

Absorption auf dem Wege vom Primärstrahl zum K-Käfig muß sich durch eine Abweichung der Kurve von der Geraden nach kleineren Werten hin bemerkbar machen. Eine genauere Durchrechnung zeigt aber, daß der Einfluß der Absorption für Drucke bis zu $\sim 20 \cdot 10^{-4}$ mm Hg zu vernachlässigen ist; alle Mengenmessungen wurden daher in dem Druckbereich von $0-20 \cdot 10^{-4}$ mm Hg ausgeführt. Die vorstehende Figur zeigt die gute Übereinstimmung des Kurvencharakters einer theoretischen (—) und einer experimentellen (—○—○—) „Druckkurve“ bis zu höheren Drucken.



Theoretisch **Experimentell**

Charakter der „Druckkurven“

Den Gang einer vollständigen Messung gibt Tab. 1 mit Fig. 2a—d:

Tabelle 1

Nr. 385. Datum: 13. 1. 28. Beginn: 1^h 15; Ende: 1^h 50

Gas: Kohlenoxyd. Kühlung: Flüssige Luft

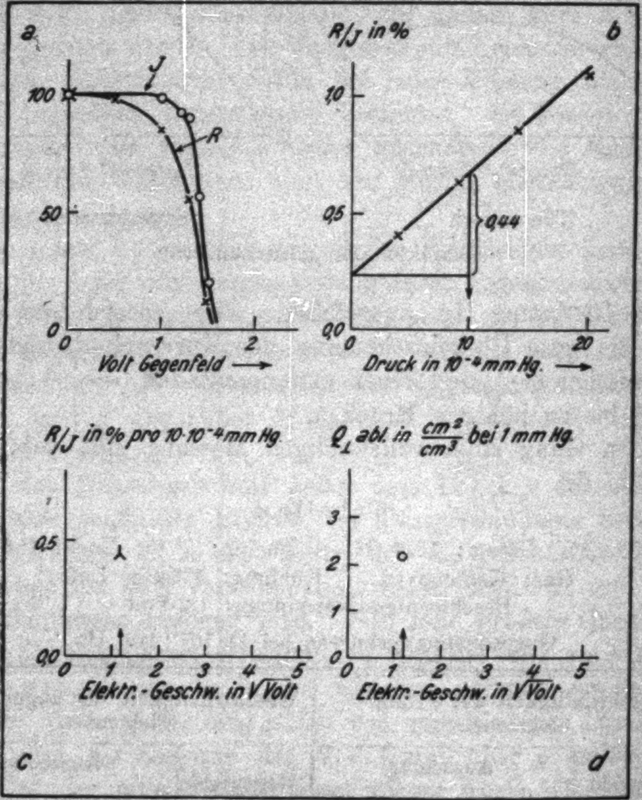
Beschleunigungsspannung: 1,2 Volt

Gegenspannungskurven bei $11 \cdot 10^{-4}$ mm Hg

Geschwindigkeit der Primärelektronen			Geschwindigkeit der abgelenkten Elektronen		
Gegenfeld	Ausschlag		Gegenfeld	Ausschlag	
	Skalenteile	Proz.		Skalenteile	Proz.
0,0	5,0	100	0,0	5,1	100
1,0	4,8	98	0,5	5,0	98
1,2	4,5	92	1,0	4,3	84
1,4	2,8	57	1,3	2,8	55
1,5	1,0	20	1,5	0,6	12
1,3	4,4	91			
0,0	4,8	100			

Messung der reflektierten Menge bei verschiedenen Drucken
Strahlgeschwindigkeit: 1,4 Volt; Gegenfeld: 0 Volt[1]

Zeit	Druck in 10^{-4} mm Hg	Mengenempfindlichkeit		*R*-Elektrometer Einzelmessungen	Mittel	*R*/*J* %
		R	*J*			
1,30	3,9	240	4,2	3,4 3,6 3,5	3,5	0,40
1,35	9,1	240	4,2	5,2 5,7 5,5	5,5	0,63
1,40	14,0	240	4,2	7,2 7,6 7,5	7,4	0,85
1,45	20,1	240	4,3	9,2 9,4 9,6 10,1	9,6	1,07



Meßbeispiel in CO

Fig. 2

---

[1] Das Anlegen des sonst von mir benutzten Gegenfeldes, das gebremste Elektronen zurückhalten soll, ist wegen des unter a) gesagten bei dieser Messung ohne Einfluß auf das Endresultat. Der Einfachheit halber ist daher bei dieser Messung von *R* ohne Gegenfeld gearbeitet worden.

Messung und Auswertung bis zum zahlenmäßigen Endresultat erfolgen in vier Schritten:

a) Festlegung der Geschwindigkeit der Primärelektronen und der abgelenkten Elektronen.

b) Aufnahme einer „Druckkurve“: $\frac{R}{J} = f(p)$.

c) Errechnung von R/J in Proz. pro $10 \cdot 10^{-4}$ mm Hg aus der Neigung der Druckkurve.

d) Errechnung des Endwertes $Q_{\perp\,\text{abl}}$ in $\frac{\text{cm}^2}{\text{cm}^3}$ bei 1 mm Hg.

a) Aus der Gegenspannungskurve für J (Fig. 2a, ○○) ergibt sich eine schmale Geschwindigkeitsverteilung der Primärelektronen um 1,4 Volt. Das gleiche ergibt sich aus der Verteilungskurve der abgelenkten Elektronen (××), denn die geringe Differenz der beiden Kurven läßt sich auf sekundäre Ursachen zurückführen.[1]

b) Zur Berücksichtigung des Druckeinflusses wird bei vier verschiedenen Drucken die Aufladung des R-Elektrometers und des J-Elektrometers gemessen. Dies geschieht in der Weise, daß der Glühstrom so lange eingeschaltet bleibt, bis das J-Elektrometer, das ja die Gesamtmenge mißt, einen Ausschlag von 5 Skt. ergibt. In Fig. 2b sind die vier gemessenen Werte von R/J in Abhängigkeit vom Gasdruck eingetragen und zu einer Kurve verbunden, deren Anfangsverlauf zweifellos geradlinig ist.

c) Aus der Neigung der so erhaltenen Geraden, gemessen durch den Höhenunterschied zweier Punkte mit dem Abszissenunterschied $10 \cdot 10^{-4}$ mm Hg, wird R/J in Prozenten pro $10 \cdot 10^{-4}$ mm Hg berechnet. Der so gefundene Wert wird dann über der Strahlgeschwindigkeit in $\sqrt{\text{Volt}}$ aufgetragen (Fig. 2c).

d) Fig. 2d zeigt den Zahlenwert von Fig. 2c, umgerechnet auf einen Druck von 1 mm Hg und 1 cm Strahllänge[2]: $Q_{\perp\,\text{abl}}$. Hierbei bedeutet also $Q_{\perp\,\text{abl}}$ den Teil des Wirkungsquerschnitts der Gasmoleküle, der Elektronen in einen Winkelbereich von im Mittel ± 2,87° hinein senkrecht zur Strahlrichtung ohne Geschwindigkeitsverlust ablenkt.

---

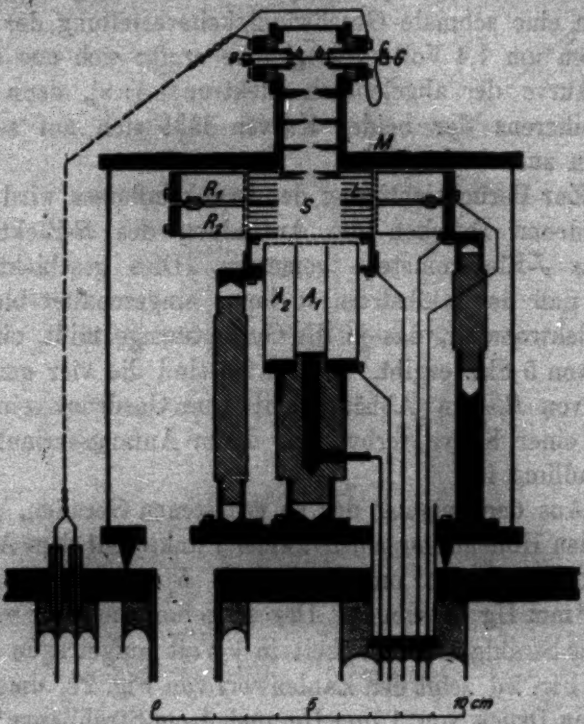
[1] Nähere Angaben hierüber befinden sich unter: III. Resultate 1, Geschwindigkeitsfragen auf S. 277.

[2] Die Strahllänge im Lamellenzylinder beträgt 1,85 cm.

2. Apparative Einzelheiten[1])

Die zu den endgültigen Messungen benutzte Anordnung hat sich im Verlauf der Untersuchung organisch entwickelt durch das Bestreben, jede auftretende Fehlerquelle nach Möglichkeit zu beseitigen.

Alle inneren Teile der Apparatur, besonders aber alle Flächen des Lamellenzylinders und alle eingebauten Netze waren sorgfältig berußt, um Reflexion an blanken Metallteilen sowie Kontaktpotentialunterschiede zu vermeiden. Alle Metallteile waren aus Messing, alle Isolationen aus Bernstein.



Maßstäbliches Schema der endgültigen Anordnung
Fig. 3

Versuchsgefäß. Die endgültige Apparatur zeigt Fig. 3. Sie stand auf einer Kupferplatte als Rezipiententeller, über die in

---

1) Dieses und die beiden folgenden Kapitel können von dem diesem Gebiet Fernerstehenden überschlagen werden, ohne daß das Verständnis der Meßergebnisse darunter leidet.

sogleich zu beschreibender Weise eine Glasglocke gestülpt werden konnte. Die Durchführungen für Elektrometer und Pumpe durch diese Grundplatte waren mit Picein gekittet und zwar so, daß der Eintritt von Piceindämpfen in den Innenraum durch Zwischenlegung von Bernstein und Glas möglichst verhindert war. Über dem Aufbau stand eine kleine aufgeschliffene Glasglocke, die von außen mit Quecksilber gedichtet werden konnte; über dieser eine große, ebenfalls aufgeschliffene Glasglocke, die gegen den Außenraum mit Fett abgedichtet wurde. Direkt unterhalb der Kupferplatte war ein Kühlrohr angebracht, das in flüssige Luft oder bei Untersuchung leicht kondensierbarer Gase (wie CO_2, N_2O, Kr) in Petrolätherschmelze tauchte.

Vakuumanordnung. Als Pumpe diente eine dreistufige Quarz-Quecksilberdiffusionspumpe und als Vorpumpe eine Ölkapselpumpe, zeitweilig auch eine Wasserstrahlpumpe. Zur Einfüllung der zu untersuchenden Gase wurde eine leicht zu bedienende Vorrichtung mit Prytzverschluß nach Brüche benutzt.[1] Der Druck des untersuchten Gases in der Apparatur wurde mit einem für einen Druckbereich von $0-100 \cdot 10^{-4}$ mm Hg eingerichteten McLeod gemessen.

Glühkopf. Ein Haupterfordernis für exakte und schnelle Messung war es, eine zeitlich konstante Elektronenabgabe durch den Glühdraht zu erhalten. Das wurde schließlich mit folgender Anordnung erreicht: Der Glühfaden läuft von der Befestigungsschraube *a* durch zwei isolierende Führungssteine *b*—*b* bis zur Befestigungsschraube *c*, die auf einer kleinen Blattfeder zur Spannung des Fadens beim Glühen angebracht ist. Der Glühdraht selbst war ein thorierter Wolframdraht von 0,05 mm Durchmesser. Die Führungssteine hatten eine Bohrung von 0,1 mm Durchmesser (Lagersteinchen für Taschenuhren). Die Zuführungen für den Glühstrom wurden möglichst bifilar gelegt, um störende Magnetfelder zu vermeiden.

Definition des Elektronenstrahls. Die aus dem Glühdraht austretenden Elektronen, die zur Messung dienen sollten, durchliefen ein System von vier Blenden, je von 3 mm Durchmesser; der Abstand zwischen je zwei Blenden betrug 8 mm. Alle Blenden waren auf der dem Glühdraht abgewandten Seite abgeschrägt und beiderseitig berußt, um Reflexionen an den Kanten zu vermeiden.

---

[1] Nähere Angaben erscheinen demnächst in der Ztschr. f. techn. Physik.

Der Stoßraum *S* war nach oben abgeschlossen durch eine mit dem Lamellenzylinder verbundene Schutzplatte mit einer Öffnung von 4 mm Durchmesser, nach unten durch ein engmaschiges Netz von Golddraht (0,05 mm). Dahinter lag in einem Abstand von ungefähr 2 mm das Netz des Auffangkäfigs. Dieser war in zwei Teile, einen inneren und einen äußeren (vgl. Fig. 3) zerlegt, damit jederzeit die geometrische Definition des Elektronenstrahls kontrolliert werden konnte.

Lamellenzylinder. Der Lamellenzylinder war auf seiner Außenseite ebenso wie der ihm gegenüberliegende *K*-Käfig mit einem berußten Netz senkrecht zur Ebene der Scheiben überzogen. Der *K*-Käfig wurde in zwei gleiche Teile zerlegt, um auftretende Fehler sofort erkennen zu können.

3. Angaben über Schaltungen und Elektrometer[1])

Glühstromkreis. Die Beschleunigungsspannung für den Glühdraht wurde in bekannter Weise an die Mitte eines sehr großen, dem Glühdraht parallel geschalteten Widerstandes gelegt, um zu erreichen, daß die Endgeschwindigkeit der von der Mitte des Glühdrahtes ausgehenden Elektronen annähernd der angelegten Spannung entsprach.

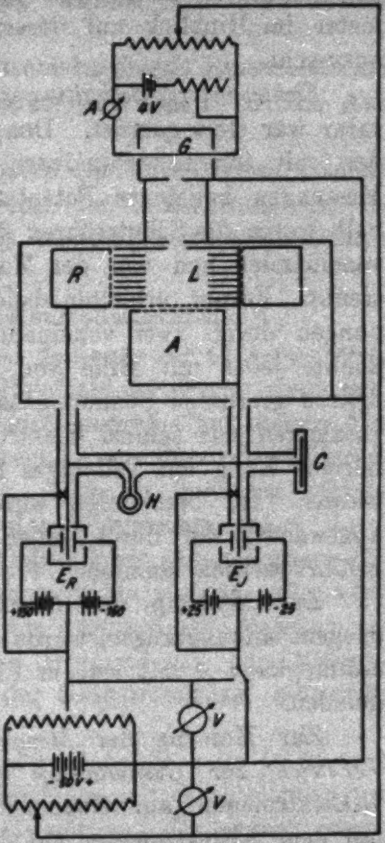
Voltempfindlichkeit. Benutzt wurden zwei Einfadenelektrometer. Die Voltempfindlichkeit bei dem *R*-Elektrometer (Hilfsspannung ±150 Volt) lag zwischen 200 und 500 Skt./Volt, bei dem *J*-Elektrometer (Hilfsspannung ±25 Volt) zwischen 50 und 100 Skt/Volt, wobei bei beiden die Skalenlinearität noch ausreichend war. Die Ablesegenauigkeit betrug bei dem *R*-Elektrometer: ±0,2 Skt. bei dem *J*-Elektrometer: ±0,1 Skt.

Reduktion der Mengenempfindlichkeit des J-Elektrometers durch eine Zusatzkapazität. Da die zu messenden Mengen sehr verschieden groß waren (auf den *K*-Käfig gelangten im all-

---

1) Vgl. S. 266, Anmerkung 1.

gemeinen nur einige Zehntel Prozent von der gesamten in den Versuchsraum eintretenden, vom *J*-Elektrometer gemessenen Elektronenmenge), mußte für eine sehr verschiedene Mengenempfindlichkeit der beiden Elektrometer gesorgt werden. Das konnte nicht einfach durch Herabsetzung der Voltempfindlichkeit des *J*-Elektrometers geschehen, da sich sonst die Aufladung von *L* bei dem Versuch störend bemerkbar gemacht hätte. Kleine Mengenempfindlichkeit bei großer Voltempfindlichkeit wurde erreicht durch dauernde Verbindung einer großen variablen Kapazität mit dem *J*-Elektrometer. Die Voltempfindlichkeit wurde immer gerade groß genug gewählt, um die Aufladung von *L* während der Messung unterhalb von 0,1 Volt zu halten. Die Kapazität bestand aus einem für diesen Zweck besonders in der Institutswerkstatt angefertigten Plattenkondensator von 30 cm Durchmesser, dessen Platten mit einem Schraubentrieb bis auf wenige Zehntel Millimeter einander genähert werden konnten.



Schema der gesamten Schaltungen
Fig. 4

Mengenempfindlichkeitsverhältnis. Da nun Fadenelektrometer hoher Voltempfindlichkeit leicht ihre Voltempfindlichkeit ändern, mußte das Verhältnis der Mengenempfindlichkeiten beider Elektrometer dauernd kontrolliert werden. Dies geschah mit Hilfe eines Harmsschen Kondensators, der wechselseitig, unter Benutzung entsprechend verschiedener Spannungen, an beide Elektrometer angelegt werden konnte. Um die Eigenkapazität des Harmsschen Kondensators nicht immer in die

Rechnung hineinbringen zu müssen, blieb er bei den eigentlichen Messungen mit dem R-Elektrometer verbunden. Dann läßt sich das Verhältnis der Mengenempfindlichkeiten unmittelbar aus solchen Vergleichsmessungen entnehmen, da das Fehlen der Kapazität des Harmsschen Kondensators am J-Elektrometer im Hinblick auf dessen hohe Gesamtkapazität nichts ausmacht.

Elektrometermeßschaltungen. Die Metallhülle M der Apparatur war stets geerdet. Den einzelnen Käfigen dagegen und den mit ihnen verbundenen Elektrometern mußte bei den Messungen beliebiges Potential erteilt werden können. Deshalb waren die Schutzröhren der beiden Elektrometerleitungen voneinander und von der Metallhülle M durch Isolation getrennt. Ferner erhielten beide Elektrometer ihre Hilfsspannungen durch zwei voneinander unabhängige Batterien. So konnte jedes mit Hilfe von zwei Potentiometern, die einer dritten geerdeten Spannungsbatterie parallel geschaltet waren, zusammen mit seinem Elektrometerschutz und dem dazu gehörigen Käfig auf beliebiges Potential gegenüber M gebracht werden. Im besonderen wurden folgende zwei Schaltungen angewandt, die durch einen Umschalter ineinander übergeführt werden konnten.

Zur Messung der *Geschwindigkeit der Primärelektronen* (Gegenspannungskurve) wurde der Lamellenzylinder L und der Auffangkäfig A mit seinem Elektrometersystem auf Gegenfeld geladen.

Zur Messung der *Menge der abgelenkten Elektronen im Vergleich zur Gesamtmenge* wurde der K-Käfig mit dem R-Elektrometer auf Gegenfeld gebracht, während A und L mit dem J-Elektrometer auf dem Potential der Schutzhülle M (Erde) blieben. Keine wesentliche Schwierigkeit bereitete die gegenseitige Influenz der mit den beiden Elektrometern verbundenen Käfige aufeinander. Es war nur eine Aufladung des R-Elektrometers durch Influenz bei Aufladung des J-Elektrometers merkbar, nicht umgekehrt. Dies ist leicht verständlich; denn das J-Elektrometer besitzt außer der wesentlich kleineren Voltempfindlichkeit auch noch die etwa 30fache Kapazität.

Die Mengenmessungen gingen, wie folgt, vor sich:

a) Ablesung der beiden geerdeten Elektrometer („Erdung" hier im Sinne von „Verbindung mit der Schutzröhre").

b) Enterdung der beiden Elektrometer (bei hohen Empfindlichkeiten nicht zu vermeidende Nullpunktsverschiebungen im Augenblick der Enterdung wurden besonders berücksichtigt).

c) Aufladung beider Elektrometer durch Einschalten des Glühstroms so lange, bis das *J*-Elektrometer 5 Skt. Ausschlag zeigt.

d) Erdung des *J*-Elektrometers (auf diese Weise wird die oben erwähnte Influenzaufladung des *R*-Elektrometers von selbst beseitigt) und Ablesung des aufgeladenen *R*-Elektrometers.

4. Fehlerquellen und Kontrollmaßnahmen[1])

Geschwindigkeitsänderung bei Änderung der Glühstromstärke. Durch die oben beschriebene Glühdrahteinrichtung wurde eine gleichmäßige Intensität des Elektronenstrahls auf längere Zeit erreicht, ohne daß eine Nachregulierung durch Veränderung des Glühstroms notwendig war. Dies ist deswegen wichtig, weil bei kleiner Verstellung des Glühstroms sofort durch Potentialverschiebungen im Glühdrahtkreis eine merkbare Geschwindigkeitsänderung des Primärstrahls eintritt. Besonders bei kleinen Geschwindigkeiten war demnach eine Messung nur brauchbar, wenn während der Gesamtdauer der Messung (15—20 Min.) keine Änderung der Glühstromstärke notwendig wurde.[2])

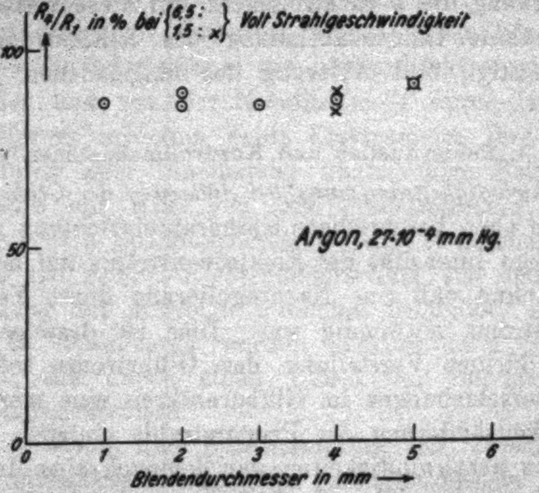
Abhängigkeit der geometrischen Strahldefinition von der Blendengröße. Alle Messungen waren zunächst mit Strahlblenden von 1,5 mm Durchmesser ausgeführt worden. Da jedoch wegen Intensitätsmangels eine Messung unterhalb 4 Volt nicht mehr möglich war, mußte zu größeren Blendenöffnungen übergegangen werden. Daß die Verwendung der gewählten 3-mm-

---

1) Vgl. S. 266, Anm. 1.

2) Als Nebenresultat ergibt sich, daß ein Einfluß des Gases auf die Emission des Glühdrahtes in geringem Maße in H_2 und CO_2, in wesentlichem Maße nur in N_2O festgestellt werden konnte. In diesem Gas sank die Intensität der Glühemission so schnell nach Gaseinlaß, daß für jeden Punkt bei kleinerer Geschwindigkeit ein neuer Glühdraht eingezogen werden mußte. Am indifferentesten zeigten sich CO und N_2.

Blenden durch Verschlechterung der geometrischen Strahldefinition keine merklichen Fehler bedingte, zeigt folgende Versuchsreihe, bei der der Blendendurchmesser allmählich von 1 auf 5 mm vergrößert wurde. Die Messungen wurden in Argon bei einem Druck von durchschnittlich $27 \cdot 10^{-4}$ mm Hg ausgeführt bei Elektronengeschwindigkeiten von 6,5 (⊙) und 1,5 (×) Volt. Um das Auftreten einer Unregelmäßigkeit deutlicher zu erhalten, wurden vier ringförmige *K*-Käfige an Stelle der üblichen zwei eingebaut.

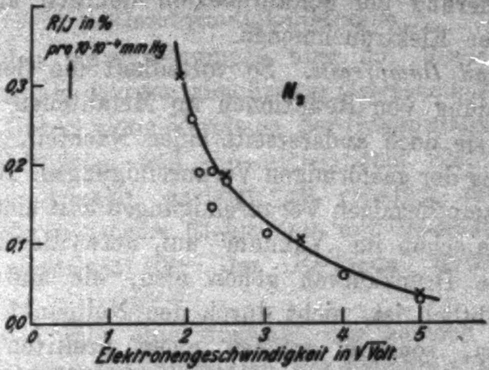


Geometrische Strahldefinition und Blendengröße

Fig. 5

In Fig. 5 ist das Verhältnis R_4/R_1 in Abhängigkeit von dem in Millimeter gemessenen Blendendurchmesser als Abszisse aufgetragen, wobei R_1 bzw. R_4 die auf den ersten bzw. vierten *K*-Käfig auftreffende Elektronenzahl bezeichnet. Dieses Verhältnis, das wegen der Intensitätsschwächung des Strahls beim Durchgang durch den Gasraum kleiner als 100 Proz. sein muß, zeigt sich in dem untersuchten Bereich von Blendengrößen innerhalb der Versuchsfehler konstant. Ein plötzliches Ansteigen, das vielleicht bei 5 mm angedeutet ist, würde auf das Einsetzen eines nicht mehr auf Gasablenkung beruhenden Effektes hinweisen und damit bedeuten, daß diese Blendenöffnung nicht mehr zulässig ist. Aus diesen Versuchen ist zu schließen, daß die Benutzung von 3-mm-

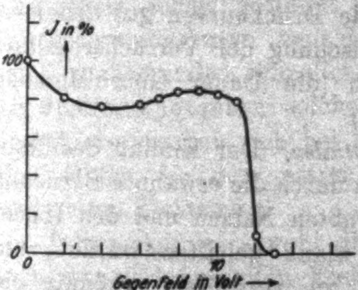
Blenden sicherlich noch einwandfrei ist. Unmittelbar erwiesen wird die Zuverlässigkeit der 3-mm-Blenden außerdem bis zu 4 Volt herunter durch die Übereinstimmung der Messungen von R/J in Stickstoff mit Blenden vom Durchmesser 1,5 mm (○○) und mit Blenden vom Durchmesser 3,0 mm (××) in Fig. 6.



Messungen mit Blenden von $\begin{cases} 1{,}5 \text{ mm } \phi: \circ \\ 3{,}0 \text{ mm } \phi: \times \end{cases}$

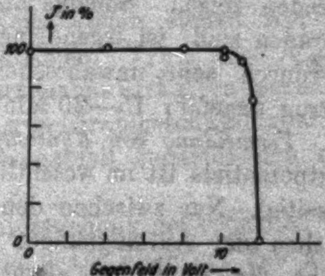
Fig. 6

Reflexion an Metallteilen und ihre Beseitigung. Durch Reflexion an Metallteilen kann die Richtung des Primärstrahls, sowie Menge und Richtung der an Gasmolekülen reflektierten Elektronen beim Durchgang durch die Zwischenräume des Lamellenzylinders, merklich beeinflußt werden, wie es z. B. die fehlerhafte Gegenspannungskurve in Fig. 7 zeigt. Zur Be-



Fehlerhafte Gegenspannungskurve

Fig. 7



Fehlerfreie Gegenspannungskurve

Fig. 8

seitigung dieser Fehlerquelle wurden — wie schon S. 266 erwähnt — alle Teile (Netze, Käfige, Blenden, Lamellenzylinder) berußt. Den Erfolg sieht man an der in Fig. 8 dargestellten, nun einwandfreien Gegenspannungskurve. Ebenso zeigte sich die Verminderung der Metallreflexion deutlich an der in K aufgefangenen Elektronenmenge.

Gas- und Dampfreste. So vorteilhaft die Berußung sich zur Vermeidung von Reflexionen an Metallteilen gezeigt hat, so bedingt sie doch andererseits einen Nachteil, nämlich die Vergrößerung der gasförmigen Verunreinigungen. Infolge dieser gas- und dampfförmigen Verunreinigungen tritt eine Aufladung des K-Käfigs schon im „Vakuum“ auf, deren Beseitigung nicht gelang. Die Druckkurven gehen also, wie aus Fig. 2b auf S. 264 ersichtlich ist, nicht durch den Nullpunkt des Koordinatensystems, sondern ergeben einen positiven Ordinatenabschnitt, den „Vakuumwert“. Petrolätherschmelze (—140° C) sowie flüssige Luft (—180° C) als Kühlung reduzieren den Vakuumwert auf etwa 20 Proz. Wesentlich ist, daß erst die *Änderung* dieses Vakuumwertes eine Fehlerquelle bedingt, denn bei Konstanz ist die Druckkurve einfach um eine additive Konstante zu höheren Werten verschoben. Eine Änderung des Vakuumwertes während der Messung einer Druckkurve müßte sich im allgemeinen in einer Krümmung der Druckgeraden zeigen. Solange also die Druckkurven gut definierte Geraden sind, ist irgendeine Fälschung der Versuchsresultate hierdurch sehr unwahrscheinlich (die Dauer einer Messung betrug ungefähr 15—20 Minuten).

Vermeidung von Kontaktpotentialen. Der Einfluß des Kontaktpotentials ist im wesentlichen durch die erwähnte Berußung beseitigt. Nur zwischen den berußten Netzen und den Innenflächen der Auffangkäfige, die blank gehalten wurden, um nicht die Rußfläche allzustark zu vergrößern, könnte ein solcher Einfluß sich bemerkbar machen. Das Kontaktpotential wirkt hier aber, wie experimentell festgestellt wurde, in dem Sinne, daß Elektronen, die das berußte Netz passiert haben, in den Käfig hineingezogen werden, daß also Fehler in der Mengenmessung dadurch nicht auftreten können.

Erdfeld. Eine Fälschung der Messungen durch den Einfluß des magnetischen Erdfeldes kommt bei den hier benutzten

Geschwindigkeiten und Abmessungen nicht in Frage, wie eine einfache Durchrechnung und wie ein unmittelbarer Vergleichsversuch gezeigt hat.

III. Ergebnisse

1. Geschwindigkeitsfragen

Neben den Hauptmessungen über die *Menge* der abgelenkten Elektronen wurden gleichzeitig *Geschwindigkeitsanalysen* ausgeführt. Durch einen Vergleich der Gegenspannungskurven der Primärelektronen und der abgelenkten Elektronen wird nämlich eine Angabe darüber zu erhalten sein, ob die Zusammenstöße zwischen Elektronen und Gasmolekülen mit einem Energieverlust für das Elektron verbunden sind oder nicht.

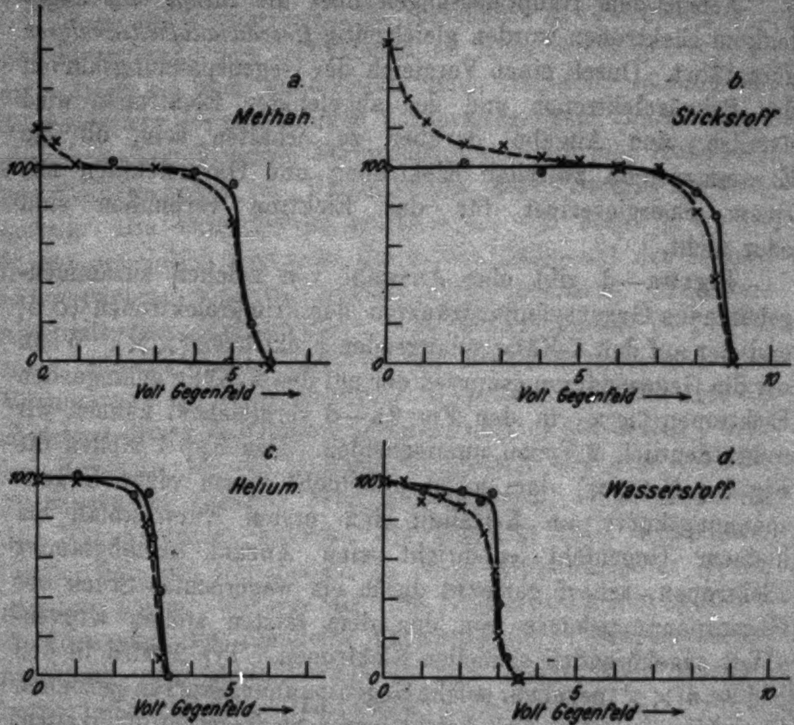
Fig. 9a—d gibt eine Auswahl von solchen zusammengehörenden Gegenspannungskurven der Primärelektronen (o o) und der auf den *K*-Käfig gelangenden Elektronen (× ×). Wenn wir die Gegenspannungskurven der auf den *K*-Käfig gelangenden Elektronen (× ×) in den Fig. 9a—d vergleichen, können wir sofort deutlich 2 Typen unterscheiden. Den Typ 1 stellen die Fig. 9a, b (× ×) dar (meist gefundene Form einer Gegenspannungskurve am *K*-Käfig): dem ersten Kurvenabfall bei kleinem Gegenfeld entspricht eine Anzahl verlangsamter Elektronen, scharf getrennt durch ein wagerechtes Stück der Gegenspannungskurve von den dem letzten steilen Kurvenabfall zugehörenden schnellen Elektronen. Typ 2 wird in den Fig. 9c, d (× ×) gegeben: solche Gegenspannungskurven speziellen Charakters ergaben sich bei kleineren Strahlgeschwindigkeiten. Hier fehlen die dem ersten Kurvenabfall zugehörenden verlangsamten Elektronen.

Interessant ist sowohl die Untersuchung der schnellen wie auch der verlangsamten Elektronen. Da aber bei den Messungen im allgemeinen ein hohes Gegenfeld von 85 Proz. der Strahlgeschwindigkeit an *K* angelegt wurde, daß stark verlangsamte Elektronen zurückhält, soll im vorliegenden Abschnitt von einer Besprechung der Geschwindigkeit dieser verlangsamten Elektronen (erster Kurvenabfall in Typ 1) ganz abgesehen werden.[1] Demnach bleibt nur noch festzustellen, ob die schnellen Elektronen, die dem letzten Kurvenabfall nach Null zugehören, einen Energieverlust erlitten haben oder nicht.

---

[1] Das genaue Studium dieser Erscheinung bleibt einer besonderen Arbeit vorbehalten.

Diese Frage wird im folgenden dahin entschieden, daß beim Zusammenstoß kein Energieverlust stattfindet, wenn auch durch sekundäre Prozesse geringe Abweichungen der Gegenspannungskurven hervorgerufen werden.[1])



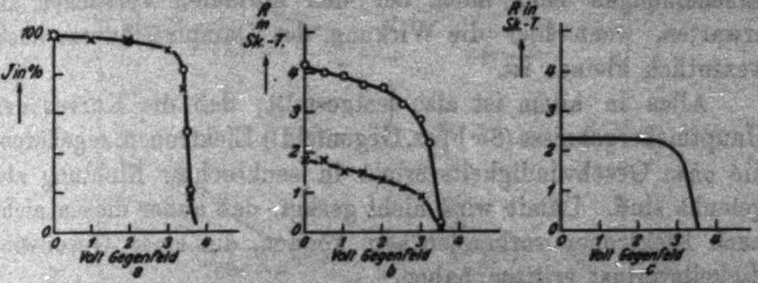
Gegenspannungskurven der { Primärelektronen: ⊙
senkrecht abgelenkten Elektr.:]× }
in verschiedenen Gasen

Fig. 9

---

[1]) Dieses Resultat kann nicht direkt verglichen werden mit den Arbeiten von J. Franck u. G. Hertz (Verh. d. D. Phys. Ges. **15.** S. 613. 1913). Bei mir handelt es sich darum, ob ein merkbarer Energieverlust schon bei *einem* Zusammenstoß beobachtet werden kann, während Franck und Hertz nach merkbarem Energieverlust bei größeren Stoßzahlen fragen.

Den Beweis für diese Behauptung gibt der folgende Abschnitt. Zunächst ist festzustellen, daß in den Beispielen in Fig. 9 die Gegenspannungskurven der primären und der abgelenkten Elektronen praktisch dieselbe Endabszisse haben, daß die Geschwindigkeit der abgelenkten Elektronen also bis zu demselben Wert reicht, wie die der Primärelektronen. Dagegen weichen die Gegenspannungskurven in ihrem oberen Teil insofern voneinander ab, als ihr Abfall für den abgelenkten Strahl nicht so scharf einsetzt, wie bei den Kurven für die Gesamtmenge. Es kann dies ausreichend erklärt werden durch nochmalige Ablenkung von der ursprünglichen, zur Netzebene senkrechten Richtung bei einem zweiten Zusammenstoß mit einem Gasmolekül, durch einen Restbetrag von Reflexion am Ruß und endlich durch die Wirkung der auch im Vakuum noch vorhandenen Dampfreste.



Wahre Gestalt der Gegenspannungskurve für die abgelenkten Elektronen
(CO_2-Druck: $8 \cdot 10^{-4}$ mm Hg)

Fig. 10

Bestätigt werden unsere Schlüsse, daß die Abweichung der Gegenspannungskurven der abgelenkten Elektronen von der Gegenspannungskurve der Primärelektronen sekundärer Natur ist, dadurch, daß auch Helium bei unseren Versuchen diese Abweichung zeigt, obwohl Franck und Hertz für dieses Gas „elastische Reflexion“ angeben.[1]

Zum Schluß sei hier nur ein Beispiel näher untersucht, bei dem die Wirkung der Dampfreste durch Benutzung geringen Gasdrucks und weniger wirksamer Kühlung in übertriebener

---

[1] J. Franck u. G. Hertz, Über Zusammenstöße zwischen langsamen Elektronen und Gasmolekülen. Verh. d. D. P.hys. Ges. 15. S. 613. 1913.

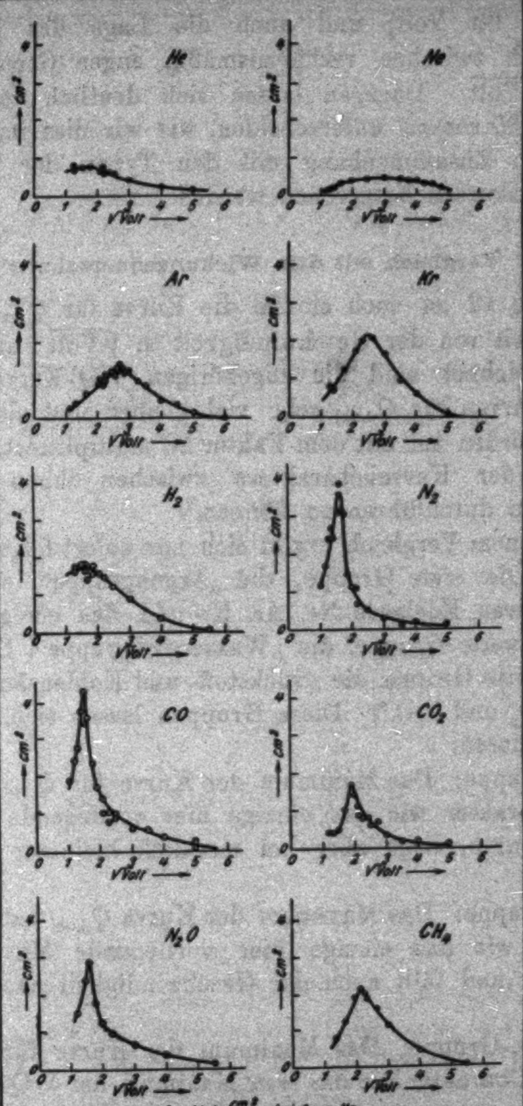
Stärke hervortritt. Fig. 10a gibt die Gegenspannungskurve des Primärstrahls im Vakuum (× ×) und im Gas (○ ○), die hier völlig zusammenfallen. Fig. 10b gibt die Gegenspannungskurve der abgelenkten Elektronen im Vakuum (× ×) und Gas (○ ○) und zwar in ihrer absoluten, nicht prozentualen Höhe. Fig. 10c endlich gibt die Differenz der beiden Kurven in b, d. h. die Gegenspannungskurve der nur von Gasmolekülen abgelenkten Elektronen. Die letztere Kurve nähert sich, wie man sieht, der Gegenspannungskurve der Primärelektronen wesentlich stärker an, wie die zunächst experimentell gefundene Kurve, die durch die Wirkung der Dampfreste gefälscht ist. Ähnliche Erscheinungen sind auch bei den normalen Versuchen zu erwarten, wenn hier die Wirkung des Dampfresiduums auch wesentlich kleiner ist.

Alles in allem ist also festgestellt, daß die Kurven der Hauptmeßergebnisse (85 Proz. Gegenfeld!) Elektronen zugehören, die *ohne* Geschwindigkeitsverlust in senkrechter Richtung abgelenkt sind. Damit wird nicht gesagt, daß außer diesen nicht auch Elektronen vorhanden sein können, die einen Geschwindigkeitsverlust erlitten haben.

2. Hauptmeßergebnisse

In der Fig. 11 sind die wichtigsten experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit zusammengestellt, wobei die einzelnen Versuchspunkte dieselbe Bedeutung haben, wie der Einzelpunkt in Fig. 2d auf S. 264. Über der Elektronengeschwindigkeit in $\sqrt{\text{Volt}}$ ist $Q_{\perp \mathrm{abl}}$ in cm²/cm³ bei 1 mm Hg aufgetragen. $Q_{\perp \mathrm{abl}}$ ist hierbei also *der* Teil des Wirkungsquerschnitts der Gasmoleküle, der Elektronen ohne Geschwindigkeitsverlust in den Winkelraum von etwa 87,1°—92,9° zur Strahlrichtung hinein ablenkt. Gemessen wurde in den 4 Edelgasen: Ne, He, Ar, Kr, ferner in den Elementargasen: H_2, N_2 und in den zusammengesetzten Gasen: CO, CO_2, N_2O, CH_4.

Als wichtigstes Resultat erhalten wir, daß überhaupt alle untersuchten Gase die Erscheinung der senkrechten Ablenkung ohne Geschwindigkeitsverlust zeigen und daß die Kurven gleichen Grundcharakter besitzen. Geht man von höheren Geschwindigkeiten zu immer kleineren Primärgeschwindigkeiten über, so setzt allmählich die senkrechte Ablenkung ohne Geschwindigkeits-



$Q_\perp$ abl. in $\frac{cm^2}{cm^3}$ bei 1 mm Hg

als Funktion der Strahlgeschwindigkeit

Fig. 11

verlust merklich ein, steigt zu einem Maximum an und fällt nach kleineren Geschwindigkeiten wieder ab. Dabei ist der Beginn des Anstiegs bei allen Kurven nahezu derselbe (in der

Nähe von 30 Volt) und auch die Lage des Maximums bewegt sich zwischen verhältnismäßig engen Grenzen, etwa 1,5—3,0 $\sqrt{\text{Volt}}$. Dagegen lassen sich deutlich verschiedene *Typen des Maximums* unterscheiden, wie wir dies im folgenden Kapitel im Zusammenhang mit den Typen der Wirkungsquerschnittskurven besprechen werden.

3. Vergleich mit dem Wirkungsquerschnitt1)

In Fig. 12 ist noch einmal die Kurve für $Q_{\perp \mathrm{abl}}$ (——) in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit in $\sqrt{\text{Volt}}$ aufgetragen. Dazu gezeichnet sind die zugehörigen WQ-Kurven (– – –). Da die Kurven für $Q_{\perp \mathrm{abl}}$ sehr viel kleiner sind als die WQ-Kurven, wurden sie mit dem Faktor 20 multipliziert, um einen Vergleich der Kurvencharaktere zwischen ihnen und den WQ-Kurven durchführen zu können.2)

Bei einem Vergleich ergibt sich nun sofort folgende Gruppierung. Die erste Gruppe, die „Argongruppe", enthält die drei schweren Edelgase Ne, Ar, Kr und das edelgasähnliche CH_4, die zweite Gruppe, die „Wasserstoffgruppe", He und H_2 und die dritte Gruppe, die „Stickstoff- und Kohlensäuregruppe", N_2, CO, CO_2 und N_2O.3) Diese Gruppen lassen sich, wie folgt, charakterisieren:

Ar-Gruppe: Das Maximum der Kurve für $Q_{\perp \mathrm{abl}}$ hat denselben Charakter wie das einzige hier vorliegende Maximum der WQ-Kurve, liegt aber bei merklich kleinerer Geschwindigkeit.

H_2-Gruppe: Das Maximum der Kurve $Q_{\perp \mathrm{abl}}$ hat denselben Charakter wie das einzige hier vorliegende Maximum der WQ-Kurve und fällt auch der Geschwindigkeit nach mit ihm zusammen.

N_2-CO_2-Gruppe: Das Maximum der Kurve für $Q_{\perp \mathrm{abl}}$ hat denselben Charakter wie das *erste* Maximum der WQ-Kurve und

---

1) Wird im folgenden abgekürzt mit: WQ.

2) Der Faktor 20 ist hierbei also als rein willkürlich aufzufassen, wenn er auch weiter unten eine gewisse sachliche Bedeutung erhält.

3) Es liegt vom Standpunkt dieser Arbeit aus kein Grund vor, zwischen Stickstoffgruppe und Kohlensäuregruppe zu unterscheiden, wie es die Wirkungsquerschnitte verlangen; vgl. E. **Brüche**, Ann. d. Phys. 83. S. 1065. 1927.

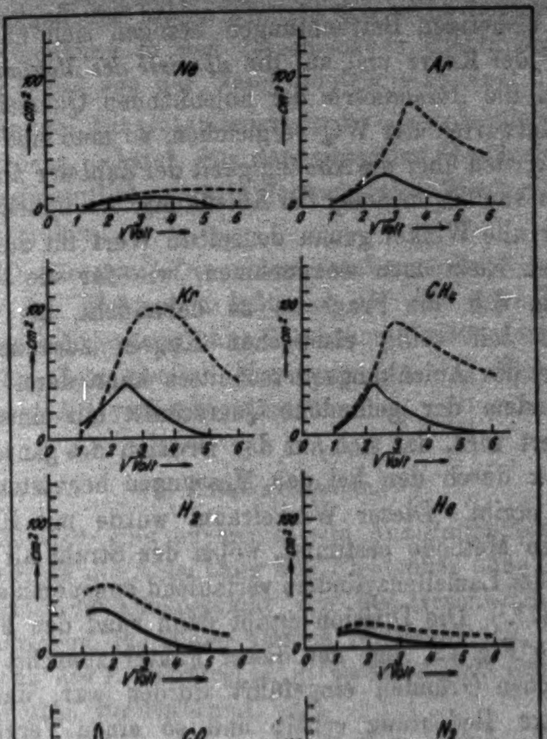


Fig. 12

fällt auch der Geschwindigkeit nach mit ihm zusammen, während von dem zweiten Maximum der WQ-Kurve sich keine Andeutung in der Kurve für $Q_{\perp \mathrm{abl}}$ zeigt.

Die bisherigen Betrachtungen bezogen sich nur auf den *Charakter* der Kurve und auf die *Abszisse des Maximums.* Will man auch die *Absolutwerte* der ablenkenden Querschnitte mit den Absolutwerten der WQ vergleichen, so muß eine Annahme gemacht werden über die Abhängigkeit der Zahl der abgelenkten Elektronen von der *Richtung* der Ablenkung. Am naheliegendsten ist es, für alle Winkel genau denselben Wert für die Zahl der abgelenkten Elektronen anzunehmen, wie für die senkrechte Ablenkung, d. h. die Frage so zu behandeln, als wenn die Elektronen mit völlig elastischen Kugeln zusammenstoßen. Die Größe des Ablenkungsquerschnittes kann dann berechnet werden, indem der gefundene Querschnitt mit einem Faktor multipliziert wird, der sich aus der Division des ganzen Raumwinkels 4π durch den bei den Messungen benutzten Winkelraum $\Delta\varphi$ ergibt. Dieser Winkelraum wurde mit Hilfe einer graphischen Methode bestimmt, wobei der Strahl als Linie in der Mitte des Lamellenzylinders verlaufend angenommen wurde: $4\pi \cdot \sin 2{,}87^{\circ}$.1) Die Division ergibt dann rund den Faktor 20, so daß die Fig. 12, bei der dieser Faktor zunächst aus rein zeichnerischen Gründen eingeführt worden war, damit auch unmittelbare Bedeutung erhält und so einen Vergleich der Ordinaten gestattet.2) Bei Gültigkeit dieser Umrechnungsweise3) ergibt sich folgendes Bild:

Ar-Gruppe: Die Gesamtwirkung der Gasmoleküle gegenüber den Elektronen scheint anfangs allein auf Ablenkung ohne Geschwindigkeitsverlust zu beruhen. Für größere Geschwindigkeiten werden noch andere Einwirkungen hinzutreten, falls

---

1) Wegen der endlichen Dicke der einzelnen Ringscheiben des Lamellenzylinders ist der geometrisch gegebene Winkelraum nicht für alle Punkte des Primärstrahls gleich groß; die angegebene Zahl: $4\pi \cdot \sin 2{,}87^{\circ}$ stellt einen Mittelwert über die ganze Länge des Primärstrahls dar.

2) Bei dem ersten Auswertungsversuch schien es zunächst so, als ob die Ablenkungskurven und die entsprechenden W-Q-Kurven im Maximum gleich hoch wären. Vgl. Vortrag Prof. **Ramsauer** in Berlin im März 1928. (Ankündigung hierzu siehe Ztschr. f. Techn. Phys. 9. S. 119. 1928)

3) Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß die vorhergemachte Annahme auch erfüllt ist, wenn $Q_{\perp \text{abl}}$ zufällig einen Mittelwert der Ablenkung in den verschiedenen Richtungen darstellt.

der Unterschied der beiden Kurven sich nicht dadurch erklärt, daß die Ablenkung in den verschiedenen Richtungen in verschiedener Weise von der Geschwindigkeit abhängt.[1]

H_2-Gruppe: Die Gesamtwirkung der Gasmoleküle gegenüber den Elektronen scheint für den gesamten Geschwindigkeitsbereich im wesentlichen auf Ablenkung ohne Geschwindigkeitsverlust zuberuhen.

N_2-CO_2-Gruppe: Die Gesamtwirkung der Gasmoleküle gegenüber den Elektronen läßt sich für das erste Maximum des WQ durch Ablenkung ohne Geschwindigkeitsverlust erklären, während bei dem zweiten Maximum des WQ Einwirkungen ganz anderer Art vorliegen müssen.

IV. Zusammenfassung

1. Es wird eine experimentelle Anordnung beschrieben, mit deren Hilfe die Ablenkung von Elektronen ohne Geschwindigkeitsverlust in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit der Primärelektronen für einen kleinen Winkelbereich, senkrecht zur Richtung des Primärstrahls, in verschiedenen Gasen quantitativ gemessen werden kann.

2. Die Messung wird in dem Geschwindigkeitsbereich von 1—6 $\sqrt{\text{Volt}}$ durchgeführt für die Gase He, Ne, Ar, Kr, H_2, CO, CO_2, N_2O, CH_4. Alle untersuchten Gase zeigen die Erscheinung der senkrechten Ablenkung ohne merklichen Geschwindigkeitsverlust.

3. Alle untersuchten Gase zeigen darüber hinausgehend im wesentlichen dieselbe Abhängigkeit der Ablenkung von der Geschwindigkeit der Primärelektronen, nämlich nur *ein* Maximum in den erhaltenen Kurven.

Bei allen untersuchten Gasen wird die senkrechte Ablenkung, wenn man von größeren zu kleineren Geschwindigkeiten übergeht, erst deutlich bei etwa 30 Volt; die Maxima der Ablenkungskurven verteilen sich über den verhältnismäßig kleinen Geschwindigkeitsbereich von 1,5—3,0 $\sqrt{\text{Volt}}$.

---

[1] Eine Andeutung in dieser Beziehung liefert die Arbeit von E. Zachmann: „Über die Diffusion ...", Ann. d. Phys. 84. S. 20. 1927

4. Andererseits ermöglichen deutliche Unterschiede in Lage und Form des Maximums die Zusammenfassung der untersuchten Gase in drei Gruppen:

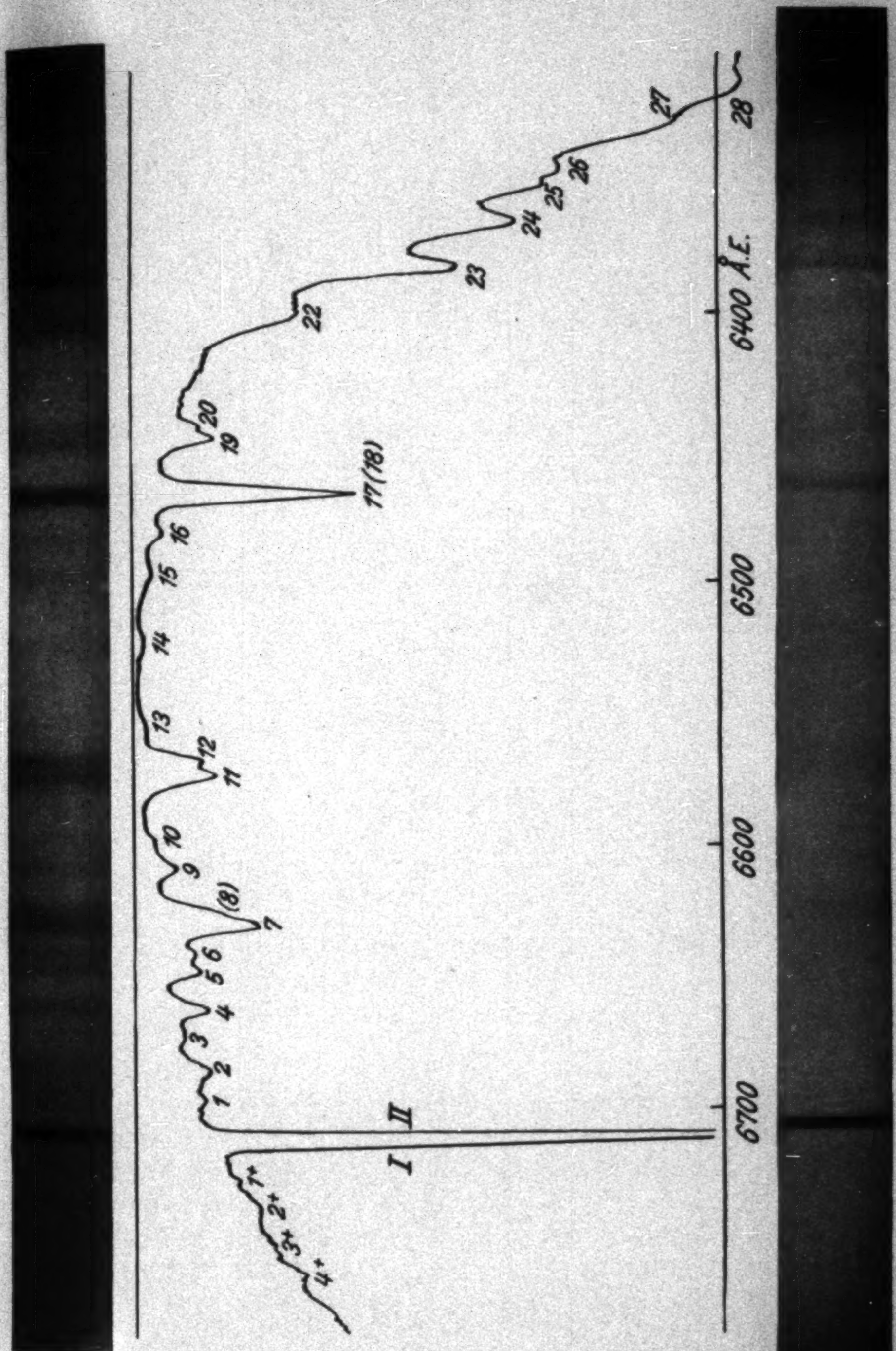
„Argon-Gruppe“: Ne, Ar, Kr, CH_4.
„Wasserstoff-Gruppe“: H_2, He.
„Stickstoff-Kohlensäure-Gruppe“: N_2, CO, N_2O, CO_2.

5. Ein Vergleich der Kurven für $Q_{\perp \mathrm{abl}}$ mit den entsprechenden WQ-Kurven zeigt, daß unter Voraussetzung gleichwahrscheinlicher Ablenkung nach allen Richtungen in der Ar-Gruppe nur der erste Teil der WQ-Kurve, in der H_2-Gruppe der ganze Verlauf der WQ-Kurve und in der N_2-Gruppe das erste Maximum sich durch Ablenkungswirkungen erklären lassen.

Vorliegende Untersuchung wurde in der Zeit von Dezember 1925 bis Februar 1928 im Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Danzig ausgeführt. Für die Anregung zu dieser Untersuchung und für wertvolle Ratschläge bei ihrer Durchführung danke ich Hrn. Prof. Ramsauer und Hrn. Privatdozenten Brüche aufs wärmste. Ferner habe ich der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft für ihre laufende Unterstützung und der Helmholtz-Gesellschaft für die Überlassung der hauptsächlich benutzten Apparate zu danken.

Danzig-Langfuhr, im Juli 1928.

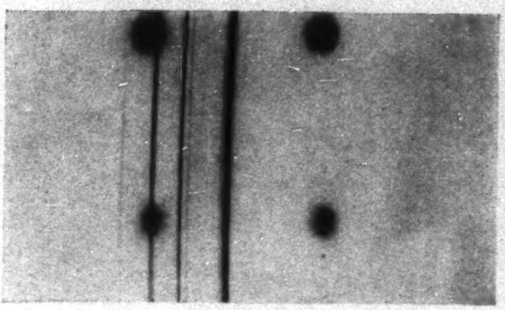
(Eingegangen 20. Juli 1928)



Kurve 8. **KCr(SeO$_4$)$_2$ · 12H$_2$O, $t = -190°$ C, Dicke des Kristalls 4,80 mm**

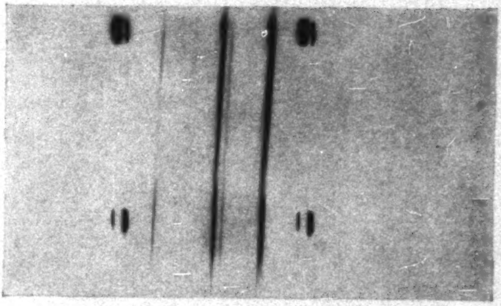
H. Sauer

Nr. 16



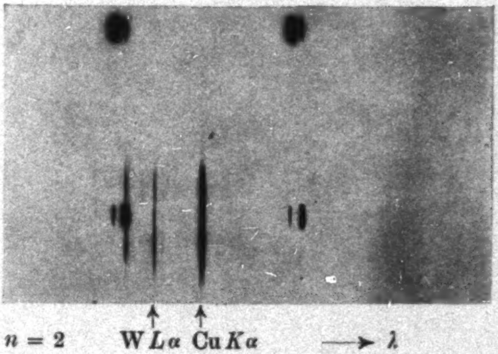
KCl

Nr 52



KBr

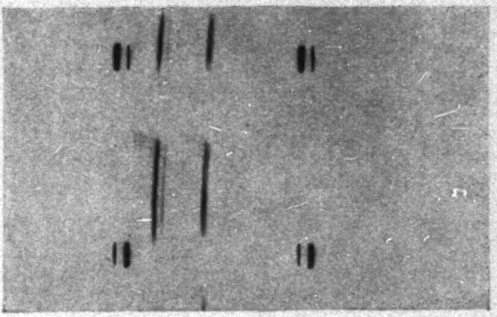
Nr. 18


$n = 2$
W $L\alpha$
Cu $K\alpha$
⟶ λ

90 Proz. KCl
10 Proz. KBr

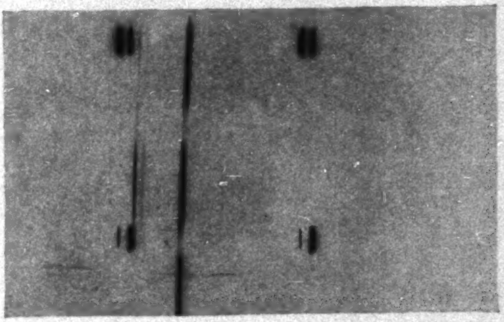
F. Oberlies

Nr. 43



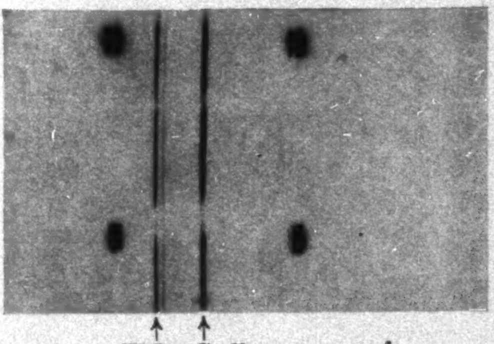
80 Proz. KCl
20 Proz. KBr

Nr. 55



50 Proz. KCl
50 Proz. KBr

Nr. 54


$n = 2$
W $L\alpha$
Cu $K\alpha$
$\longrightarrow \lambda$

20 Proz. KCl
80 Proz. KBr

F. Oberlies

1928 № 19

ANNALEN DER PHYSIK

VIERTE FOLGE. BAND 87

1. *Zur Polarisation des Kanalstrahllichtes in schwachen elektrischen Feldern.*

II. Das Abklingleuchten von H_β in verschiedenen Feldanordnungen;

von E. Rupp.

(Aus dem Forschungsinstitut der A.E.G., Berlin.)

1. Einleitung

Tritt ein in seinem Leuchten abklingender Kanalstrahl in ein elektrisches Feld ein, so ändert sich das Polarisationsverhältnis J_p/J_s (Strahlintensität J_p parallel zum Strahl zur Intensität senkrecht zum Strahl J_s) gegenüber dem Polarisationszustand des abklingenden Leuchtens ohne Feld. Diese Wirkung eines schwachen elektrischen Feldes hat zuerst K. L. Hertel[1]) beschrieben bei Aufnahmen des Kanalstrahllichtes durch ein Wollastonprisma (Doppelbildmethode). Etwa gleichzeitig mit Hertel habe ich ebensolche Versuche[2]) durchgeführt mittels Doppelbildmethode, verbunden mit der Methode des Babinetschen Kompensators. Als Ergebnis dieser Untersuchungen wurden eigentümliche *Schwankungen des Polarisationsverhältnisses längs des abklingenden Kanalstrahls* gefunden, die von periodischem Charakter zu sein schienen. Für diese periodische Schwankungen suchte ich eine *Erklärung aus dem Verhalten eines anharmonischen Oszillators*, der sich in einem elektrischen Feld bewegt, so daß die einzelnen Schwingungsphasen, die zeitlich aufeinander folgen, räumlich nebeneinander beobachtet werden können.

2. Die bisherigen Versuche von Hertel und mir geben nur qualitative Anhaltspunkte zum Vergleich der Ergebnisse mit dem theoretisch zu erwartenden Verhalten eines anharmo-

---

1) K. L. Hertel, Proc. Nat. Ac. 12. S. 440. 1926.

2) E. Rupp, Ann. d. Phys. 85. S. 515. 1928. Hier stets zitiert als Teil I.

nischen Oszillators. Um weitere Klärung zu erhalten, habe ich *Versuche mit verschiedenen Feldanordnungen* durchgeführt. Dabei ergab sich zunächst, daß die bisher von mir benutzte Feldanordnung (Teil I, Fig. 4, S. 518) gerade am Kanalende kein hinreichend homogenes Feld lieferte. Es wurden daher die Versuche mit einem auch am Kanalende homogenen Feld nochmals durchgeführt. Ebenso wurden Versuche im elektrischen Längsfeld (Feldlinien parallel zum Kanalstrahl) ausgeführt. Schließlich wurde das theoretisch wichtige Verhalten bei Feldverlauf unter 45° zum Kanalstrahl eingehend geprüft.

Die *Ergebnisse* seien kurz zusammengefaßt: *Im homogenen elektrischen Längs- und Querfeld* (Feldlinien parallel bzw. senkrecht zum Kanalstrahl) ist *eine Einwirkung* eines schwachen elektrischen Feldes auf die Polarisation des abklingenden Strahls *nicht nachweisbar*. Bei *Feldverlauf unter 45° zum Kanalstrahl* treten *periodische Änderungen des Polarisationsverhältnisses* auf, wie sie qualitativ aus der Theorie des anharmonischen Oszillators zu erwarten sind.

Bei inhomogenen Feldern treten *ebenfalls solche Schwankungen* auf, die sich aber theoretisch schwer übersehen lassen. Meine früher mitgeteilten Versuche beziehen sich auf diesen Fall.

3. Versuchsanordnung

Die elektrische Methode zur Erzeugung des Kanalstrahls war dieselbe wie früher.[1] Auch wurde die gleiche Versuchsröhre verwendet. Der Druck im Beobachtungsraum war 0,002 mm Hg. Geändert wurde die jeweils benutzte Anordnung des elektrischen Feldes und die optische Methode.

4. Doppelbildmethode, verbunden mit Babinetmethode

Die Doppelbildmethode ist in Teil I, S. 519 beschrieben. Jetzt wurde nur an Stelle des Kalkspatprismas ein Rochonsches Prisma verwendet.

Die Babinetmethode wurde umgestaltet, wie aus Fig. 1 zu ersehen.

K = Kanalstrahl.

F = Fenster.

---

[1] E. Rupp, Ann. d. Phys. 84. S. 94. 1927.

L_1 = Linse $f = 5$ cm, die den Kanalstrahl auf der Ebene des Spaltes S abbildet.

S = Spalt, der senkrecht zum Kanalstrahl steht, und jeweils ein 0,8 mm breites Stück des Kanalstrahls hindurchtreten läßt.

L_2 = Linse $f = 10$ cm in Brennweitenabstand von S.

L_3 = Linse $f = 12$ cm in Brennweitenabstand von der photographischen Platte P.

B = Babinet-Soleilscher Kompensator im parallelen Strahlengang zwischen L_2 und L_3. Keilkante 45° zum Kanalstrahl. (Also für den Fall des Feldverlaufs 45° zum Kanalstrahl (§ 8) parallel zum elektrischen Feld.)

N = Nicolsches Prisma. Lichtvektor parallel zum Kanalstrahl.

f = Gelbfilter für die Linie H_β.

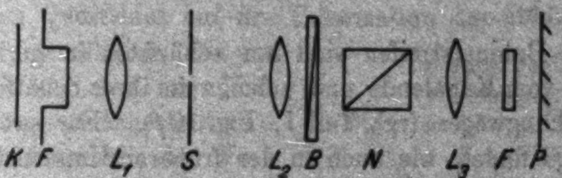


Fig. 1

5. Bei den verschiedenen Feldanordnungen wurden zuerst Aufnahmen nach der Doppelbildmethode ausgeführt und diese Aufnahmen ausgewertet. Die Photometrierung geschah mit einem thermoelektrischen Photometer. Waren die Unterschiede des Polarisationsverhältnisses mit und ohne elektrisches Feld innerhalb der Versuchsfehler, so wurden keine Aufnahmen nach der Babinetmethode gemacht. Zeigten sich jedoch Unterschiede, so wurde die Babinetmethode mit der Doppelbildmethode kombiniert in folgender Weise:

Die Aufnahmen nach der Doppelbildmethode wurden für sich ausgewertet und J_p/J_s als Funktion des Abklingweges l bestimmt. An verschiedenen Stellen l_1, l_2, l_3 wurden nun Aufnahmen nach der Babinetmethode gemacht und die Streifenverschiebung l_1 gegen l_2, l_1 gegen l_3, l_2 gegen l_3 usw. in verschiedenen Kombinationen ausgemessen. Aus der Doppelbildmethode ist $(J_p/J_s)_1$ an der Stelle l_1 bekannt, es kann nun nach der Babinetmethode $(J_p/J_s)_2$ an der Stelle l_2 bestimmt werden und dieser Wert kann mit der direkten Doppelbildaufnahme verglichen werden. Zwischen J_p/J_s nach der Doppelbildmethode und der Streifenverschiebung β besteht die Beziehung

$$\left(\frac{J_p}{J_s}\right)_1 = \left(\frac{J_p}{J_s}\right)_2 \cdot (1 + \operatorname{tg} \beta \pi).$$

J_p/J_s = Polarisationsverhältnis an der Stelle l_1 bzw. l_2.
β = Streifenverschiebung der Babinetaufnahme an der Stelle l_2 gegenüber der Stelle l_1 in Einheiten der Streifenbreite.

Durch diese in der praktischen Ausführung etwas langwierige Kombination der Doppelbild- mit der Babinetmethode konnte ein ziemlich hoher Grad der Genauigkeit erreicht werden.

Die erhaltenen Werte sind aus der folgenden Tab. 1 zu ersehen.

Die Babinetstreifen sind am schärfsten in geringen Abständen vom Kanalende und nehmen in ihrer Schärfe ab längs des Abklingweges (vgl. Teil I, Fig. 10*f*). Für größere Abklingwege findet, wie auch in der früheren Untersuchung, nur die Doppelbildmethode Anwendung.

Zur besseren Ausmessung der unscharfen Babinetaufnahmen wurden von der Originalaufnahme Filmabzüge gemacht und diese Abzüge genau aufeinandergelegt kopiert. An den so gehärteten Kopien wurden die Messungen der Streifenverschiebung vorgenommen.

Bei Aufnahmen ohne elektrisches Feld war keine Streifenverschiebung festzustellen. Der „parallaktische Fehler"[1] der früheren Anordnung (Teil I, Fig. 6) war vermieden, da jetzt der Spalt S und der Babinetsche Kompensator B auf demselben Mikrometerschlitten befestigt waren.

6. Homogenes elektrisches Querfeld

Bei der zuerst von mir verwendeten Feldanordnung (Teil I, Fig. 4) war zwischen Kanalende und Feldelektroden ein kleiner Abstand von etwa 0,3 mm. Es entstand die Frage, ob nicht die dadurch hervorgerufene Inhomogenität des Feldes gerade an der wichtigen Stelle am Kanalende von unerwünschtem Einfluß auf die gesuchte Wirkung sein könnte. Daher wurde folgende Feldanordnung getroffen (Fig. 2).[1])

---

[1] E. Rupp, Phys. Ztschr., im Erscheinen.

Die Feldlinien enden auf dem abgeschrägten Kanal. Der Plattenabstand wurde auf 1,2 cm erhöht. Der Kanal liegt an Erde, die Elektroden symmetrisch an der Spannungsquelle, deren Mitte geerdet ist.

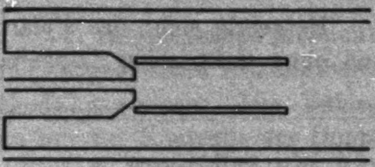


Fig. 2

Mit dieser Anordnung wurden Versuche nach der Doppelbildmethode durchgeführt bei einer Entladungsspannung $V = 5000$ Volt und einem elektrischen Feld am Kondensator $E = 0$, 200, 500 und 1000 Volt/cm.

In allen diesen Fällen war kein deutlicher Einfluß des elektrischen Querfeldes auf die Polarisation des abklingenden Leuchtens festzustellen. Die erhaltenen Werte sind zum Teil in Fig. 3 zusammengestellt (○). Man kann innerhalb der Versuchsfehler durch die verschiedenen Meßpunkte ein und dieselbe Kurve hindurchlegen.

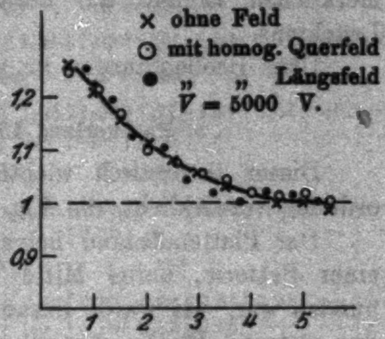


Fig. 3

Ein *homogenes* elektrisches Querfeld hat also keinen merklichen Einfluß auf den Polarisationszustand des abklingenden Leuchtens.

Ähnliche Versuchsergebnisse haben auch R. v. Hirsch und R. Döpel[2]) vor einiger Zeit kurz mitgeteilt.

7. Homogenes elektrisches Längsfeld

Hierzu wurde folgende Feldanordnung gewählt (Fig. 4).

Die eine Elektrode sitzt unmittelbar am Kanalende auf. Die andere Elektrode befindet sich in 2 cm Abstand vom

---

[1]) Der Spalt am Kanalende ist in Figg. 2, 3 u. 4 nicht eingezeichnet.

[2]) R. v. Hirsch u. R. Döpel, Phys. Ztsch. 29. S. 358. 1928.

Kanalende und trägt in der Mitte ein Loch von 5 mm Durchmesser, das den Kanalstrahl frei hindurchtreten läßt, um Auslösung von Sekundäreffekten an der Platte zu vermeiden. Die Strahlgeschwindigkeit entsprach wieder der Entladungsspannung $V = 5000$ Volt, die Feldstärke war $E = 0, 200, 500$ Volt/cm. Es wurden nur Aufnahmen nach der Doppelbildmethode gemacht. Die Zahlenwerte sind in Fig. 3 aufgenommen (•).

Es zeigte sich: das Polarisationsverhältnis J_p/J_s war mit und ohne elektrisches Längsfeld innerhalb der Versuchsfehler ungeändert dasselbe. Ein schwaches Längsfeld hat also keinen merklichen Einfluß auf die Polarisation des abklingenden Leuchtens.

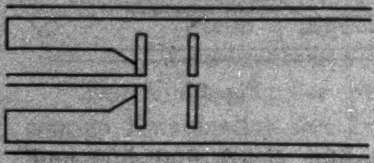


Fig. 4

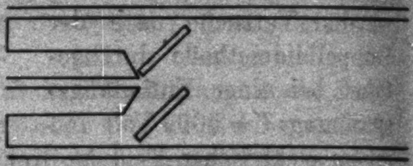


Fig. 5

Über Beobachtungen im inhomogenen Längsfeld vgl. § 9.

8. Feldverlauf 45° zum Kanalstrahl

Dieser theoretisch wichtige Fall wurde durch die Anordnung verwirklicht, die Fig. 5 zeigt.

Der Plattenabstand betrug 1,5 cm; die Platten lagen an einer Batterie, deren Mitte mit dem geerdeten Kanal verbunden war. Es wurde darauf geachtet, daß das rechte Ende der unteren Platte etwa 2 mm unterhalb des Kanalstrahls blieb, um Sekundäreffekte zu vermeiden. Kleine Feldinhomogenitäten am Kanalende lassen sich bei dieser Anordnung kaum ausschalten.

Die Versuchsergebnisse mit dieser Feldanordnung sind in der Tab. 1 und den Figg. 6—9 zusammengestellt. Hierbei bedeutet:

V = Entladungsspannung in Volt.
E = Feldstärke am Kondensator, Volt/cm.
l = Abklingweg in Millimeter.
J_p/J_s = Strahlintensität parallel zur Intensität senkrecht

zum Kanalstrahl. Mittelwerte aus Doppelbild- und Babinetmethode.

β = Verschiebung der Babinetstreifen in Einheiten einer Streifenbreite. — bedeutet, es konnte keine Babinetaufnahme gemacht werden. 0 bedeutet die Streifenaufnahme, auf die die anderen Streifenaufnahmen bezogen wurden.

Die in den Kurven (Figg. 6—9) eingetragenen Meßpunkte zwischen den in der Tab. 1 nicht angegebenen Abklingwegen l sind nach der Doppelbildmethode gewonnen. Die Babinetmethode diente im wesentlichen nur zur Kontrolle der Doppelbildmethode. Die Werte J_p/J_s sind Mittelwerte aus 3 bis 5 Doppelbildaufnahmen und meist 2 Babinetaufnahmen.

Tabelle 1

l	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	4,5	5	5,5	6
	$V = 2600$ $E = 75$											
J_p/J_s	1,19	1,14	1,10	1,08	1,05	1,04	1,02	1,02	1,02	1,01	1,00	1,01
	$V = 2600$ $E = 150$											
J_p/J_s	1,14	1,08	1,11	1,10	1,05	1,05	1,06	1,01	1,01	1,01	—	—
β	0	0,06	0,03	0,04	0,09	0,09	0,08	0,12	—	—	—	—
	$V = 5000$ $E = 150$											
J_p/J_s	1,08	0,98	0,93	0,96	0,98	0,98	0,93	0,97	0,99	0,99	—	—
β	−0,10	0	0,05	—	0	0	0,05	—	—	—	—	—
	$V = 10000$ $E = 150$											
J_p/J_s	1,08	1,04	0,99	0,96	0,98	1,0	0,98	0,96	0,94	0,95	—	—
β	0	0,04	0,09	0,12	0,10	—	0,10	0,12	0,15	—	—	—
	$V = 26000$ $E = 300$											
J_p/J_s	0,96	0,94	0,95	0,94	0,96	0,96	0,98	0,98	0,98	0,99	1,0	—
β	—	0,02	0	0,02	—	—	—	0	—	—	—	—
	$V = 5000$ $E = 300$											
J_p/J_s	0,96	0,93	0,90	0,91	0,94	0,94	0,94	0,95	0,95	0,96	0,99	—
β	−0,06	−0,03	0	0	−0,04	−0,04	—	—	—	—	—	—
	$V = 10000$ $E = 300$											
J_p/J_s	1,01	0,97	0,94	0,95	0,94	0,95	0,95	0,96	0,98	0,99	0,99	—
	$V = 2600$ $E = 600$											
J_p/J_s	0,86	0,90	0,91	0,94	0,95	0,96	0,98	0,98	1,02	1,01	—	—
β	0	0,04	0,05	0,09	0,10	—	—	—	—	—	—	—

Aus der Tab. 1 und Figg. 6—9 ist zu ersehen: Das Polarisationsverhältnis in schwachen elektrischen Feldern bei

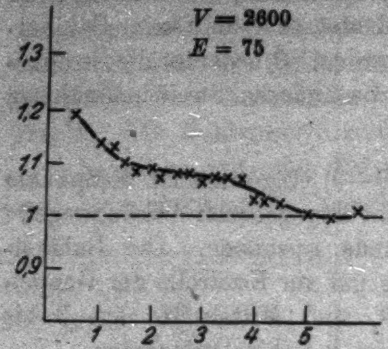


Fig. 6

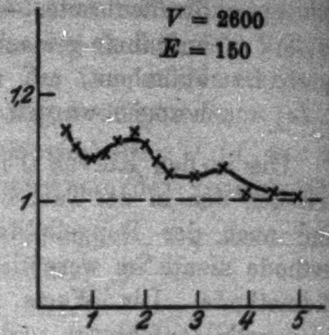


Fig. 7a

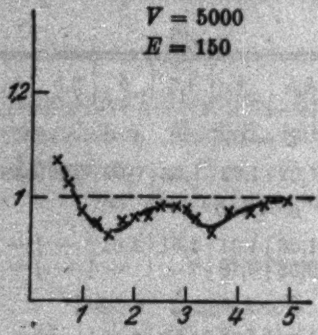


Fig. 7b

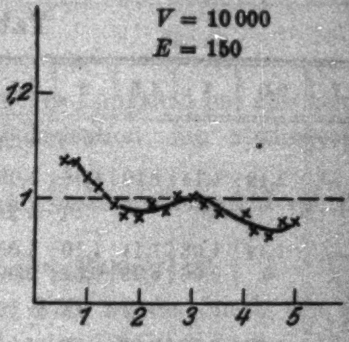


Fig. 7c

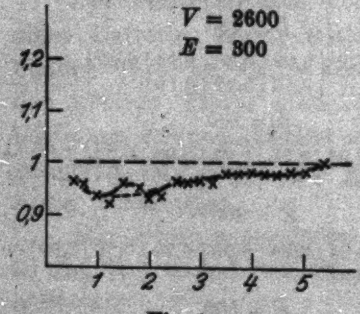


Fig. 8a

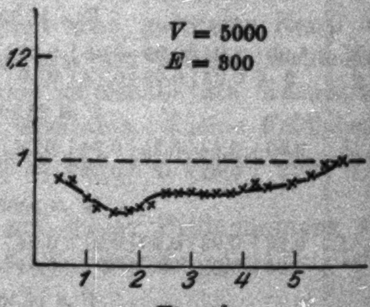


Fig. 8b

45° Feldverlauf zum Strahl weist gegenüber der Kurve ohne Feld (Fig. 3×) charakteristische Änderungen auf. Die in Teil I gefundenen periodischen Schwankungen sind hier noch deutlicher ausgeprägt. Man kann an den Schwankungen eine „Wellenlänge“ (Abstand zweier Minima) und eine „Amplitude“ unterscheiden, welche beide in gesetzmäßiger Beziehung zur Strahlengeschwindigkeit und zur Feldstärke stehen.

a) Bei gleicher Feldstärke und wachsender Strahlgeschwindigkeit wird die Wellenlänge größer, die Amplitude scheint sich wenig zu ändern.

b) Bei gleicher Strahlgeschwindigkeit und wachsender Feldstärke wird die Wellenlänge kleiner, auch scheint die Amplitude abzunehmen.

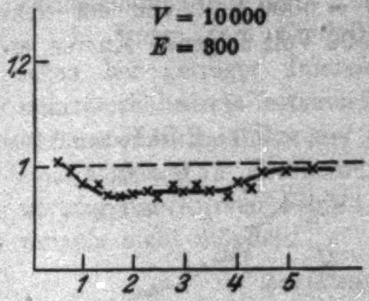


Fig. 8c

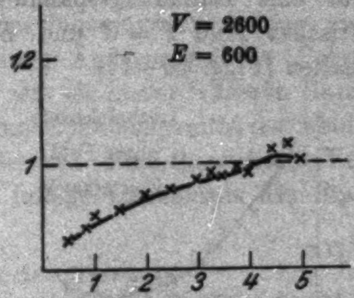


Fig. 9

Bezeichnen wir mit $\varDelta$ die mittleren Abstände Maximum-Minimum der periodischen Schwankung, so können die Versuchsergebnisse in der Weise geordnet werden, wie es Tab. 2 zeigt.

Tabelle 2

V	E	$\varDelta$
2600	75	?
	150	0,8
	300	0,4 ?
	600	—
5000	150	1,0
	300	1 ?
10000	150	1,8
	300	?

9. Inhomogenes Feld

Nach Durchführung obiger Versuche können die früheren Versuche in Teil I im teilweise inhomogenen Querfeld theoretisch kaum ausgewertet werden, da sich der dort vorliegende Feldverlauf nicht übersehen läßt. Ihre Bedeutung besteht darin, daß sie den Effekt des elektrischen Feldes haben auffinden lassen.

Um zu zeigen, daß Feldinhomogenitäten von großem Einfluß auf den Polarisationszustand werden können, habe ich Versuche im *inhomogenen Längsfeld* durchgeführt. Die Versuchsanordnung war wie in Fig. 4, nur wurde jetzt der Plattenabstand zwischen Kanalelektrode und äußerer Elektrode auf 0,8 cm verringert. Nach der Doppelbildmethode wurden für eine Entladungsspannung $V = 5000$ Volt und ein elektrisches Feld $E = 0$ und $E = 500$ Volt folgende Kurven erhalten (Figg. 10—11).

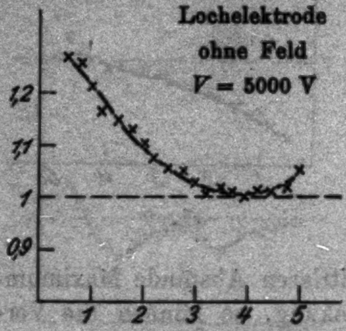


Fig. 10

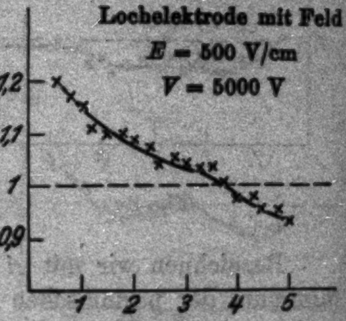


Fig. 11

An diesen Kurven ist zweierlei festzustellen: a) eine *Einwirkung der Lochblende in der äußeren Elektrode,* b) eine *Einwirkung des elektrischen Feldes.*

a) Unter der Einwirkung der Lochblende steigt das Polarisationsverhältnis J_p/J_s, das im feldfreien Kondensator längs des Abklingweges schon auf 1 gesunken war, wieder an auf einen Wert größer als 1. Es ist sehr wahrscheinlich, daß diese Wirkung dadurch zustande kommt, daß seitlich aus dem Kanalstrahl heraustretende Atome am Metall der Lochblende Gasatome losschlagen und diese sekundär ausgelösten Atome eine Zunahme des Polarisationsverhältnisses bewirken. Vielleicht spielen hierbei auch sekundär ausgelöste Elektronen eine Rolle.

Dieser sekundäre Einfluß kann bei der *Entstehung der Polarisation des abklingenden Kanalstrahls am Kanalende* eine Rolle spielen. Aus dem Spalt am Kanalende werden Fremdatome (strahlfremde Atome) herausgeschlagen und diese Atome bewirken, daß das Abklingleuchten überhaupt polarisiert ist, und erklären auch das Abnehmen der Polarisation mit steigendem Strahlweg. Im Ergebnis dieses Versuches kann man eine Stütze für die Auffassung[1]) sehen, daß Polarisation des Kanalstrahls durch Atomstoß zwischen geordnet fliegenden Atomen des Strahls mit irgendwelchen Fremdatomen zustandekommt.[2])

b) Unter dem Einfluß eines inhomogenen Feldes sind schon bei geringer Inhomogenität Änderungen des Polarisationsverhältnisses festzustellen, wie sie in der früheren Untersuchung (Teil I) infolge der geringen Inhomogenität des Feldes am Kanalende in Erscheinung traten. Eine theoretische Verwertung der Kurven Fig. 11 ist infolge Unkenntnis des Feldverlaufs nicht möglich.

10. Zur Deutung der Versuche

Die *Versuchsergebnisse* seien zusammengefaßt: Im schwachen homogenen elektrischen Quer- und Längsfeld ist keine Einwirkung des Feldes auf den Polarisationszustand des abklingenden Leuchtens festzustellen.

Bei einem Feldverlauf von 45° zum Kanalstrahl treten periodische Änderungen des Polarisationsverhältnisses J_p/J, längs des Abklingweges in Erscheinung.

Eine Erklärung der periodischen Schwankungen des Polarisationsverhältnisses längs des Abklingweges unter *Zurückführung auf die Schwingungszustände eines anharmonischen Oszillators*, dessen zeitlich aufeinander folgende Schwingungsphasen im Kanalstrahl räumlich getrennt beobachtet werden, ist in Teil I, S. 524 durchgeführt. Diese Theorie läßt in ihrer einfachsten Form erwarten:

a) *Fehlende Feldwirkung für elektrisches Quer- und Längsfeld. Maximum der Wirkung bei Feldverlauf 45° zum Strahl.*

---

1) E. Rupp, a. a. O.

2) Hierfür spricht auch ein anderweitig näher zu beschreibender Versuch: Die Polarisation von abklingenden Quecksilberkanalstrahlen verschwindet fast völlig, wenn man das Kanalende entgast.

Im inhomogenen Feld wird ebenfalls eine theoretisch nicht leicht zu interpretierende Wirkung zu erwarten sein. Das Auftreten des Effektes in der früheren Untersuchung im elektrischen Querfeld ist, wie schon oben ausführlich erläutert, auf Feldinhomogenitäten am Kanalende zurückzuführen.

b) *Unabhängigkeit der Periodenzahl* (Abstand zweier Minima/Strahlgeschwindigkeit) *von der Strahlgeschwindigkeit* bei konstanter Feldstärke. Diese Unabhängigkeit ist nahezu erfüllt, wie aus Tab. 3 zu ersehen.

Tabelle 3

V	$v \cdot 10^{-7}$	E	Δ_{mm}	$\omega \cdot 10^{-8}$	$\omega' \cdot 10^{-6}$
2600	3,1	150	0,8	1,9	1,3
	—	300	0,4 ?	3,9 ?	1,4 ?
5000	4,1	150	1,0	2,0	1,3
	—	300	1 ?	—	—
10000	4,9	150	1,3	1,9	1,2

Hierin bedeutet:

V = Entladungsspannung, Volt.

v = Strahlgeschwindigkeit in cm/sec. Die angegebenen Werte wurden bei Gelegenheit einer anderen Untersuchung aus dem Dopplereffekt gemessen.

E = Feldstärke, Volt/cm.

Δ = Mittlerer Abstand Maximum-Minimum aus den Kurven Fig. 6—9 in Millimeter.

ω = Periodenzahl, 10^8 sec $= 2\Delta/v$.

ω' = Periodenzahl pro Feldstärkeneinheit, $10^6 \frac{\text{sec}}{\text{Volt}} = 2\Delta/v\,E$.

c) *Zunahme der Periodenzahl mit dem Quadrat der elektrischen Feldstärke.* Diese Forderung ist *in den Versuchen nicht erfüllt.* Vielmehr ist, soweit man aus den Versuchen schließen kann, die Periodenzahl nahe proportional der elektrischen Feldstärke, wie man aus Tab. 3, Spalte 6 ersieht.

d) Extrapoliert man die von J. Stark angegebene Formel:

$\Delta\nu = n\,C\,E$,

$\Delta\nu$ = Aufspaltung in $\sec^{-1}$,

n = Komponentennummer der aufgespaltenen Linie,

C = eine experimentelle Konstante = $20{,}4 \cdot 10^5$

für die hier in Betracht kommenden Feldstärken und vergleicht die Größe ω' in Spalte 6 der Tab. 3 mit der Größe $n \cdot C$ der Starkschen Formel, so findet man größenordnungsmäßige Übereinstimmung.

Die Theorie des anharmonischen Oszillators, der längs des Abklingweges in den verschiedenen Schwingungsphasen schwingt, scheint auf die hier gefundene Wirkung qualitativ anwendbar zu sein. Eine Übereinstimmung in Einzelheiten ist nicht zu erwarten, da für die hier vorliegenden Verhältnisse die Voraussetzungen der klassischen Theorie nicht zutreffen. Vielmehr wäre eine Behandlung des vorliegenden Problems mit anderen theoretischen Hilfsmitteln zu versuchen.

Zusammenfassung

Die Einwirkung schwacher elektrischer Felder auf das Polarisationsverhältnis J_p/J_s des Abklingleuchtens von H_β wird für verschiedene Feldanordnungen untersucht: a) homogenes Querfeld; b) homogenes Längsfeld; c) Feld 45° zum Strahl; d) inhomogenes Feld.

Im homogenen Quer- und Längsfeld ist keine Wirkung des Feldes festzustellen. Im Feld unter 45° zum Strahl treten periodische Schwankungen des Polarisationsverhältnisses längs des Abklingweges auf.

Der Fall des inhomogenen Feldes entspricht den früheren Versuchen des Verfassers; hierbei treten ebenfalls periodische Schwankungen des Polarisationsverhältnisses auf.

Die Ergebnisse sind in qualitativer Übereinstimmung mit der Theorie des anharmonischen Oszillators, der längs des Abklingweges in verschiedenen Schwingungsphasen schwingt.

Nebenergebnis der Untersuchung: Das bereits unpolarisierte Leuchten des Kanalstrahls wird erneut polarisiert, wenn die Atome des Strahls in der Nähe eines Hindernisses vorbeifliegen. § 9a.

Herrn Prof. Dr. R. Pohl danke ich herzlich für die gewährte Gastfreundschaft.

Berlin-Reinickendorf, Forschungsinstitut der A. E. G., Juli 1928.

(Eingegangen 31. Juli 1928)

2. *Über die Messung der Lebensdauer angeregter Na-Atome aus der Helligkeit von Na-Flammen und über den Dissoziationsgrad von Natriumsalzen in der Flamme;*

von R. Ladenburg und R. Minkowski

(Mitteilung aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie in Berlin-Dahlem und aus dem Physikalischen Staatsinstitut in Hamburg)

1. Kürzlich haben die Herren Ornstein und v. d. Held in diesen Annalen Versuche veröffentlicht1), aus denen sie schließen, daß die Verweilzeit (Lebensdauer) des Natriumatoms in 2 *P*-Zustand etwa dreimal so groß sei, als wir früher aus Dispersionsmessungen2) und der eine von uns (M.) aus Absorptionsmessungen3) an Natriumdampfschichten im Rohr gefunden haben. Zur Aufklärung dieser scheinbaren Diskrepanz sollen die folgenden Bemerkungen beitragen.

2. Die Herren Ornstein und v. d. Held verglichen photographisch-photometrisch eine Na-Flamme mit dem gelben Licht einer nach Ornstein relativ geeichten Nitralampe und gleichzeitig deren grünen Licht mit der grünen Linie der Quecksilberlampe; deren absolute Intensität wurde ihrerseits mit einer geeichten Thermosäule gemessen und auf diese Weise die absolute Energie der von einer genau begrenzten Fläche einer sehr verdünnten Na-Flamme4) ausgesandten *D*-Linien berechnet.

---

1) L. S. Ornstein u. E. F. M. v. d. Held, Ann. d. Phys. **85**. S. 953. 1928.

2) R. Ladenburg u. R. Minkowski, Ztschr. f. Phys. **6**. S. 153. 1921; vgl. auch R. Minkowski, Diss. Breslau, Ann. d. Phys. **66**. S. 206. 1921.

3) R. Minkowski, Ztschr. f. Phys. **36**. S. 839. 1926.

4) Die Natriummenge in der Flamme muß so gering sein, daß die Helligkeit noch der Schichtdicke proportional ist; andernfalls hat die Selbstabsorption des Na-Lichts in der Flamme einen störenden Einfluß (vgl. R. Ladenburg und F. Reiche, Ann. d. Phys. **42**. S. 181. 1913).

Ferner wurde die Temperatur der Flamme aus Strahlungsmessungen nach H. Schmidt[1]), sowie die Menge des der Flamme zugeführten Na_2CO_3, der Querschnitt des emittierenden Teils der Flamme und die Flammengeschwindigkeit gemessen, die letzte nach Andrade[2]) aus der Betrachtung kleiner fester Kohleteilchen, die in der Flamme aufstiegen, im rotierenden Spiegel. Hieraus berechneten die Verfasser die Zahl der Natriumatome pro Volumeneinheit, ferner nach der Quantenstatistik die Zahl der angeregten Na-Atome und durch Division in die ausgestrahlte *D*-Linienenergie die Zahl der pro angeregtes Atom und Sekunde emittierten Quanten. So ergab sich schließlich die Wahrscheinlichkeit der Emission eines Quants pro Atom und Sekunde und deren reziproker Wert, die mittlere Verweilzeit der Atome im angeregten Zustand. Für diese wurde der Wert $5 \cdot 10^{-8}$ sec gefunden, während Ladenburg-Minkowski sowohl wie Minkowski allein in den oben genannten Arbeiten für diese Zeit den Wert $1{,}6 \cdot 10^{-8}$ sec erhalten haben.

3. Zunächst sei es gestattet, darauf hinzuweisen, daß ähnliche Messungen, wie sie Ornstein und v. d. Held ausgeführt haben, vor längerer Zeit von G. L. Gouy[3]) und von H. Zahn[4]) ausgeführt und von R. Ladenburg[5]) zur Berechnung der Verweilzeit verwertet worden sind. Ladenburg berechnete zunächst das Verhältnis der Zahl der Dispersionselektronen $\mathfrak{N}$ zur Atomzahl N und zeigte später[6]), daß man dieses Verhältnis $\mathfrak{N}/N = f$ quantentheoretisch als Maß der Übergangswahrscheinlichkeit bzw. der Verweilzeit der angeregten Atome zu deuten hat. Er wies aber bereits damals darauf hin, daß in dieser Berechnung die Unsicherheit enthalten ist, die aus der Unkenntnis des Dissoziationsgrades des Na-Salzes in seine Atome in der Flamme erwächst. Die Herren Ornstein und v. d. Held haben diese Frage gar nicht

---

[1]) H. Schmidt, Ann. d. Phys. **29**. S. 1027. 1909.

[2]) E. N. da Andrade, Ann. d. Phys. **37**. S. 380. 1912.

[3]) G. L. Gouy, Ann. Chim. Phys. (5) **18**. S. 5. 1879; C. R. **88**. S. 420 1879; **154**. S. 1764. 1912.

[4]) H. Zahn, Verh. Dtsch. Phys. Ges. **15**. S. 1203. 1913; Naturw. Ver. f. Schlesw. Holst. **15**. S. 328. 1913; **16**. S. 165. 1914.

[5]) R. Ladenburg, Verh. Dtsch. Phys. Ges. **16**. S. 765. 1914.

[6]) R. Ladenburg, Ztschr. f. Phys. **4**. S. 451. 1921.

diskutiert, sondern haben anscheinend stillschweigend angenommen, daß alle in Form von Na-Salz der Flamme zugeführten Na-Atome frei in der Flamme vorhanden sind und zur Emission beitragen.

4. Der Dissoziationsgrad der Alkalisalze in der Flamme ist bisher, soweit uns bekannt, exakt nicht untersucht worden, obwohl in der Literatur vielfach die Frage dieser Dissoziation diskutiert worden ist.[1]) Bekanntlich ergeben Leitfähigkeitsmessungen in Flammen bei äquivalenten zugeführten Mengen der verschiedensten Salze nahe den gleichen Wert.[2]) Weniger bekannt sind alte Messungen von Gouy[3]), nach denen die Helligkeit von Lithium- oder Natriumflammen bis auf 1% gleich ist, wenn man äquivalente Mengen von Chlorid, Bromid, Jodid, Carbonat, Tartrat, Acetat, Sulfat oder Phosphat zuführt. Die einfachste Erklärung für diese Resultate ist sicherlich, daß alle diese Salze vollständig dissoziiert sind. Aber es ist auch eine andere Deutung möglich: daß nämlich alle diese Salze in der Flamme praktisch quantitativ in die gleiche Metallverbindung übergehen; diese braucht dann keineswegs vollständig dissoziiert zu sein.

Jedenfalls sprechen einige Untersuchungen von E. Bauer[4]) und von H. Kohn[5]) für nicht vollständige Dissoziation, wenigstens zeigten diese Autoren, daß man nur unter dieser Annahme die merkwürdigen Meßergebnisse von F. Kurlbaum und G. Schultze[6]) erklären kann, die eine Abhängigkeit der „Umkehrtemperatur“ gefärbter Flammen von der Art des Salzes und der Anwesenheit fremder Salze fanden. Dagegen lehrten die exakten Messungen von E. Bauer und H. Kohn, an bestimmten Flammenzonen ausgeführt, eindeutig die Übereinstimmung der Umkehrtemperatur mit der Temperatur des untersuchten Flammenortes, unabhängig von der Art des benutzten Salzes, der Anwesenheit fremder Salze usw. Ferner zeigten die Versuche von H. Senftleben[1]), daß sich die (optisch gemessene) Zahl der Na-Atome in der Flamme bei steigender Temperatur (zwischen 1900 und 2000° abs.), aber konstanter Menge zugeführten Salzes vermehrt; dies muß man wohl durch Zunahme der Dissoziation des Salzes mit wachsender Temperatur deuten und kann aus den Versuchen sogar einen Anhalt für die Dissoziationswärme der Reaktion gewinnen.[2]) Danach wäre also die Dissoziation bei den untersuchten Temperaturen nicht vollständig. Allerdings sind all dies keine unmittelbaren und eindeutigen Beweise.

---

[1]) Vgl. z. B. G. L. Gouy, Ann. Chim. Phys. (5) 18. S 5. 1879, spez. S. 93; vgl. auch Thèses 1879; Sv. Arrhenius, Wied. Ann. 42. S. 23. 1891; 44. S. 383. 1891; P. Lenard, Ann. d. Phys. 17, S. 238. 1905; E. Marx, Ann. d. Phys. 81. S. 454. 1926, spez. S. 475; H. A. Wilson, Proc. Roy. Soc. (A) 119. S. 1. 1928; usw. Vgl. ferner Anm. 4 und 5 sowie Anm. 2 der folgenden Seite.

[2]) Vgl. z. B. Handb. d. Phys. Bd. XIV.

[3]) G. L. Gouy, a. a. O., spez. S. 93ff.

[4]) E. Bauer, Le Radium 6. April- und Dezemberheft. 1909.

[5]) H. Kohn, Phys. Ztschr. 15. S. 98 1914.

[6]) F. Kurlbaum u. G. Schultze, Verh. Dtsch. Phys. Ges. 8. S. 239. 1906.

Andererseits ließe sich der Dissoziationsgrad exakt bestimmen, indem man gleichzeitig die Menge des der Volumeneinheit der Flamme zugeführten Na-Salzes und die Zahl $\mathfrak{N}$ der Dispersionselektronen der *D*-Linien mittels der Magnetorotation nach der von Senftleben und von Minkowski benutzten Methode mißt. Dabei muß man aber das Verhältnis der Zahl $\mathfrak{N}$ zu der Atomzahl, d. h. die „Oszillatorenstärke“ f unseren oben genannten Untersuchungen entnehmen.

5. Schließlich kann man noch durch thermodynamische Überlegungen zu berechnen versuchen, ob die Alkali- und speziell die Na-Salze in der Flamme vollständig dissoziiert sind oder nicht. Zunächst lehrt die Anwendung der bekannten Nernstschen Näherungsformel, daß Na_2CO_3 ebenso wie NaCl und die meisten Na-Salze bei sehr geringer Konzentration in der Flamme und bei einer Temperatur von etwa 2000° abs. nahe vollständig in NaOH übergehen, und gerade nur für sehr verdünnte Na-Flammen kann man aus absoluten Helligkeitsmessungen die uns hier interessierenden Schlüsse ziehen, weil sonst die Selbstabsorption in der Flamme stört (vgl. Anm. 4, S. 298). Denn nach dem Massenwirkungsgesetz gilt z. B. für die Reaktion[3]) $Na_2CO_3 + H_2O = 2NaOH + CO_2$:

---

[1]) H. Senftleben, Diss. Breslau 1915; Ann. d. Phys. 47. S. 949. 1915, spez. S. 992ff.

[2]) R. Ladenburg u. H. Senftleben, Naturw. 1. S. 1013. 1913.

[3]) Die Wärmetönung dieser Reaktion ist etwa 41 Kalorien. Bei der notwendigen Umrechnung auf den Gaszustand aller Komponenten

$$p_{Na_2CO_3} = p^2_{NaOH} \cdot \frac{p_{CO_2}}{p_{H_2O}} \cdot K_p\,,$$

wo K_p die Gleichgewichtskonstante vorstellt; nach den vorliegenden Untersuchungen[1]) ist $p_{CO_2}/p_{H_2O} \sim 1$. Wenn also $p_{NaOH} \sim 10^{-8}$ ist (entsprechend etwa 10^{11} Na-Atomen[2]) pro Kubikzentimeter bei völliger Dissoziation), ergibt sich für $p_{Na_2CO_3}$ ein außerordentlicher kleiner Wert, auch wenn man für K_p den nach der Nernstschen Näherungsformel geschätzten äußersten Wert von 10^5 einsetzt.[3]) Hieraus folgt also, daß Na_2CO_3 nahe quantitativ in NaOH übergeht. Dasselbe folgt für NaCl und alle Na-Verbindungen mit flammenfremden Anionen oder solche Verbindungen, in denen zwei Na-Atome gebunden sind.

Dies ist also eine ziemlich sichere Begründung unserer obigen Vermutung, daß alle oder wenigstens die meisten Na-Salze in der Flamme in die gleiche Verbindung, nämlich NaOH übergehen.[4]) Die Frage ist nunmehr die, ob und wie weit die Verbindung NaOH in der Flamme dissoziiert ist. Dazu betrachten wir die Reaktion $NaOH + {}^1/_2 H_2 = Na + H_2O$.[5])

Da alle Daten bekannt sind, kann man die Reaktionswärme für den Gaszustand aller Teilnehmer berechnen und findet dafür 38,3 Kal. Mittels der schon oben benutzten Näherungsformel findet man für die Gleichgewichtskonstante

$$K_p = \frac{p_{Na} \cdot p_{H_2O}}{p_{NaOH} \cdot p^{1/_2}_{H_2}}$$

---

entsteht eine Unsicherheit infolge der Unkenntnis der Verdampfungswärme von Na_2CO_3; je nachdem, ob man hierfür 30 oder 60 Kalorien einsetzt, wird bei 2000° abs. $K_p = 10^3$ oder 10^5.

[1]) Vgl. F. Haber, Ztschr. f. phys. Chem. 68. S. 726. 1910 usw.

[2]) Dies ist nach H. Senftleben (a. a. O.) die Dichte einer sehr verdünnten Na-Flamme.

[3]) Vgl. Anm. 3, S. 301.

[4]) Vgl. dazu auch H. A. Wilson, Proc. Roy. Soc. (A) 119. S. 1. 1928. spez. S. 8.

[5]) Die Reaktion $2\,NaOH + CO = 2\,Na + CO_2 + H_2O$ führt zu demselben Resultat, wenn das Wassergasgleichgewicht $CO + H_2O = CO_2 + H_2$ in der Flamme erfüllt ist, was nach den bekannten Untersuchungen von F. Haber (Ztschr. f. anorg. Chem. 38. S. 5ff. 1904) der Fall ist.

etwa 1, so daß

$$p_{\mathrm{Na}} = p_{\mathrm{NaOH}} \cdot \frac{p_{\mathrm{H_2}}^{1/2}}{p_{\mathrm{H_2O}}} \, .$$

Den Quotienten $p_{\mathrm{H_2}}^{1/2}/p_{\mathrm{H_2O}}$ kann man z. B. auf Grund der Versuche von F. Hiller[1]) wenigstens angenähert berechnen, wenn man die Zusammensetzung des verwendeten Leuchtgases kennt. Diese ist zwar in der Arbeit nicht angegeben, doch wechselt die Zusammensetzung des Leuchtgases nicht so stark, daß unsere Rechnung bei Benutzung der „normalen" Werte[2]) wesentlich gefälscht werden könnte.

Man berechnet die Menge CO_2 und H_2O, die bei stöchiometrischer Verbrennung aus den Bestandteilen des Leuchtgases entstehen. Aus deren Verhältnis und dem von Hiller (a. a. O.) gemessenen Verhältnis $CO_2 : H_2O$, sowie $H_2 : CO$ in den Flammengasen findet man die Volumverhältnisse aller Bestandteile. Da der zur Verbrennung verbrauchte O_2 aus der Luft stammt, kann man auch das relative Volumen des N_2 finden, das die Verbrennungsprodukte begleitet. Man kennt daher das relative Gesamtvolumen und kann die Partialdrucke aller Bestandteile berechnen.

So erhält man

$$\frac{p_{\mathrm{H_2}}^{1/2}}{p_{\mathrm{H_2O}}} \sim 1{,}4 \, ,$$

und damit wird

$$p_{\mathrm{Na}} \sim 1{,}4 \cdot p_{\mathrm{NaOH}} \, ,$$

d. h. der Dissoziationsgrad wäre 58 Proz. (1,4 : 2,4 = 0,58). Allerdings ist die Berechnung von K_p nur auf etwa eine Zehnerpotenz sicher, so daß die Dissoziation sowohl 93 Proz. wie 12 Proz. sein könnte.

Wir haben deshalb eine exaktere Berechnung von K_p versucht. Dabei entsteht eine Unsicherheit durch die Unkenntnis der spezifischen Wärme des NaOH, zumal die Schwingungswärme bei 2000° schon eine erhebliche Rolle spielt. Glücklicherweise wird K_p zu groß, wenn man die Schwingungswärme gar nicht berücksichtigt, und man findet dann sicher eine obere Grenze der Dissoziation von NaOH.

---

1) F. Hiller, Ztschr. f. phys. Chem. 81. S. 591. 1913.

2) Vgl. z. B. H. Ost, Chemische Technologie S. 341. 1922.

Die chemische Konstante von NaOH ist ebenfalls nicht gemessen, man kann jedoch mit Sicherheit setzen[1]):

$$j_{NaOH} = j_{H_2O} + 1{,}5 \log (M_{NaOH} - M_{H_2O}),$$

wobei mit M das Molekulargewicht bezeichnet ist. Die chemische Konstante von Na ergibt sich zu[2]) $j_{Na} = 0{,}81$.

Für den Anteil der Schwingungswärme von H_2 und H_2O setzen wir mit **Eucken** und **Fried**[3])

$$C_{vH_2O} = \varphi\left(\frac{2260}{T}\right) + 2\,\varphi\left(\frac{5000}{T}\right),$$

$$C_{vH_2} = \varphi\left(\frac{5000}{T}\right);$$

dabei bedeutet $\varphi(\beta\nu/T)$ die bekannte **Einsteinsche** Funktion.

Mit diesen Daten berechnet sich für 2000° abs.

$$\log K_p = 0{,}80.$$

Daß dieser Wert wegen der Vernachlässigung der Schwingungswärme von NaOH sicher wesentlich zu groß ist, kann z. B. daraus ersehen werden, daß der Beitrag der Schwingungswärme von H_2O 0,73 beträgt, und der noch abzuziehende vernachlässigte Beitrag von NaOH dürfte sicher nicht kleiner sein. Mit dem Wert $\log K_p = 0{,}80$ ergibt sich $K_p = 6{,}4$, also $p_{Na} \sim p_{NaOH} \cdot 6{,}4 \cdot 1{,}4$, mithin $p_{Na} \sim p_{NaOH} \cdot 9{,}0$ oder 90 Proz. Dissoziation als *obere* Grenze.

Auch die thermodynamischen Überlegungen sprechen also durchaus dafür, daß nicht alles Na in der Flamme als freie Na-Atome vorhanden ist. Wird aber die Anzahl der Na-

---

[1]) Da NaOH und H_2O auf verschiedenen Seiten der Reaktionsgleichung auftreten, fällt die Unsicherheit fort, die durch die anscheinend vorhandene Verschiedenheit der aus Dampfdruckmessungen und aus Gleichgewichtsmessungen berechneten chemischen Konstanten hervorgerufen wird (vgl. z. B. A. **Eucken** und F. **Fried**, Ztschr. f. Phys. 29. S. 36. 1924; 32. S. 150. 1925; F. **Simon**, Ztschr. f. Phys. 31. S. 224. 1925; 33. S. 946. 1925).

[2]) R. **Ladenburg** u. R. **Minkowski**, Ztschr. f. Phys. 8. S. 137, 1921. Der obenstehende Wert 0,81 ergibt sich unter Heranziehung noch unveröffentlichter neuer Dampfdruckmessungen von E. **Thiele** im K. W. J. f. phys. Chem. u. Elektrochem.

[3]) Vgl. A. **Eucken** u. F. **Fried**, Ztschr. f. Phys. 29. S. 36. 1924, spez. S. 40; vgl. auch **Müller-Pouillets** Lehrb. d. Phys., 11. Aufl., Bd. III 1, Kap. XIV, bearb. von A. **Eucken** und A. **Magnus**, spez. S. 647.

Atome in der Flamme kleiner als Ornstein und v. d. Held angenommen haben, so wird die Übergangswahrscheinlichkeit größer, die Verweilzeit kleiner als Ornstein und v. d. Held berechnet haben. Es spricht nichts dagegen, daß der Dissoziationsgrad etwa 30 Proz. ist, und in diesem Falle[1]) läge eine Diskrepanz gegen unsere früheren Ergebnisse nicht mehr vor. Endgültige Entscheidung kann natürlich nur eine Messung des Dissoziationsgrades bringen. Übrigens ist eine *genaue* Bestimmung der Verweilzeit nach der Methode von Ornstein und v. d. Held wegen der vielerlei erforderlichen Messungen und Umrechnungen kaum zu erwarten.

6. Zum Schluß sei es noch gestattet, mit ein paar Worten auf die von Ornstein und v. d. Held zitierte Messung von Kerschbaum einzugehen, der nach der bekannten Wienschen Methode aus dem Abklingleuchten von Na-Kanalstrahlen die Leuchtdauer der *D*-Linien des Natriums zu $3{,}8 \cdot 10^{-8}$ Sek. bestimmte.[2]) Kerschbaum hat zugleich die Leuchtdauer der Nebenserienlinie $2^2P - 7^2D$ ($\lambda = 4500$ A.-E.) gemessen und für diese Linie praktisch dieselbe Leuchtdauer wie für die *D*-Linie erhalten. Dies Ergebnis zeigt, daß auch höher angeregte Atome als solche im 2^2P-Zustand, aus dem die *D*-Linien stammen, in den abklingenden Kanalstrahlen vorhanden sind, und man kann deshalb zweifelhaft sein, ob die für die *D*-Linien gefundene Leuchtdauer die Verweilzeit des 2^2P-Zustandes vorstellt, und nicht vielmehr die eines höher angeregten Zustandes, aus dem der 2^2P-Zustand dauernd nachgefüllt wird. Solche höhere Zustände müßten nach quantentheoretischen Überlegungen[3]) in der Tat eine wesentlich größere Lebensdauer besitzen. Natürlich läßt sich diese wichtige Frage nicht mit einem kurzen Hinweis entscheiden;

---

[1]) Falls die von H. A. Wilson (a. a. O., spez. S. 6) besprochene Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses zwischen dem von Bennett (Phil. Mag. 4, S. 127. 1927) gemessenen und dem nach der Sahaschen Theorie berechneten Ionisierungsgrad einer Rb-Flamme auf nur teilweiser Dissoziation von RbOH beruhen sollte, so ließe sich daraus unter Berücksichtigung der Verschiedenheit der Wärmetönung bei RbOH und NaOH ein derartig niedriger Dissoziationsgrad herleiten.

[2]) H. Kerschbaum, Ann. d. Phys. 79. S. 484. 1926.

[3]) Vgl. z. B. Y. Sugiura, Journ. d. Phys. (6) 8. S. 113. 1927; Phil. Mag. 4. S. 495. 1927.

ob mit unserer Erklärung die Abklingversuche *wirklich* vereinbar sind, kann nur auf Grund einer gründlichen Diskussion erkannt werden, die außerhalb des Rahmens dieser Notiz fällt.

Zusammenfassung der Ergebnisse

Die Diskrepanz zwischen der von Ornstein und v. d. Held aus Helligkeitsmessungen von Na-Flammen und der von Ladenburg und Minkowski aus Magnetorotations- und Absorptionsmessungen berechneten Verweilzeit des Na-Atoms im 2^2P-Zustand ist vermutlich auf nicht vollständige Dissoziation von Na-Salzen in den von Ornstein und v. d. Held benutzten Flammen zurückzuführen.

(Eingegangen 3. August 1928)

3. *Über Adsorption von Gasen an Natriumchlorid und wäßriger Natriumchloridlösung;*

von Felix Durau

(Habilitationsschrift)

Inhaltsverzeichnis: I. Einleitung. — II. Ziele der Arbeit. — III. Entgasen und Herstellen des NaCl-Pulvers: 1. Versuchsapparatur zum Entgasen des NaCl; 2. Gang eines Entgasungsversuches; 3. Untersuchung der Porzellanrohre; 4. Versuchsresultate über das Entgasen von NaCl; 5. Herstellung des NaCl-Pulvers. — IV. Apparatur für die Adsorptionsversuche: 1. Beschreibung der Versuchsapparatur; 2. Auskalibrieren der Apparatur; 3. Gang eines Versuches; 4. Adsorptionsgefäß. — V. Darstellung der Gase. — VI. Blindversuche. — VII. Bestimmung des spezifischen Gewichts des Natriumchlorids. — VIII. Versuchsresultate: 1. Adsorption von N_2, H_2, CO_2, CO, O_2 und NO an nicht erhitztem NaCl; 2. Adsorption von N_2, CO_2, O_2 und H_2 an erhitztem NaCl. Erhitzen des NaCl in diesen Gasen mit nachfolgender Feststellung der Adsorption; 3. Adsorption von CH_4, C_2H_6 und C_3H_8 an erhitztem NaCl; 4. Adsorption von N_2O und SO_2 an erhitztem NaCl; 5. Adsorption von Wasserdampf; 6. Adsorption von N_2, O_2 und CO_2 an wäßriger Natriumchloridlösung; 7. Schlußversuche mit CO_2 und N_2. — IX. Diskussion der Versuchsresultate. — X. Zusammenfassung.

I. Einleitung

Bei den Arbeiten über Adsorption ist wegen der großen Gasbindung meistens Kohle als Adsorbens benutzt worden. Da aber die Adsorptionskraft der Kohle von den Stoffen abhängt, aus denen sie gewonnen ist — z. B. adsorbiert Kokosnußkohle stärker als Hainbuchenkohle — und ferner durch die Art der Herstellung (Erhitzen auf verschiedene Temperaturen, Behandeln mit Wasserdampf usw.) stark beeinflußt wird[1]), so ist es erklärlich, daß die Resultate der verschiedenen Forscher voneinander abweichen. So fand Mc Bain[2]), daß bei einem Druck von 19 mm 1 g Kohle 4 ccm Wasserstoff

---

1) K. Dushman, Hochvakuumtechnik.

2) Mc Bain, Phil. Mag. 18. S. 916. 1909; Ztschr. f. phys. Chem. 68. S. 471. 1909.

aufnahm, während Firth[1]) eine Adsorption von 35 ccm feststellte. Wie unübersichtlich die Verhältnisse sind, geht aus den Versuchen von Sheldon[2]) hervor. Während gewöhnlich Stickstoff von Kohle stärker als Wasserstoff adsorbiert wird, gelang es Sheldon, durch eine angemessene Behandlung der Kohle zu erreichen, daß diese Kohle ein umgekehrtes Verhalten zeigte, daß also Stickstoff schwächer als Wasserstoff adsorbiert wurde. Bei Gasen von einem größeren Moleküldurchmesser wird der Einfluß der Poren, der bei der Kohle von Sheldon die Umkehrung in der Adsorptionskapazität verursachte, einen noch größeren Einfluß haben. Auch die Geschwindigkeit, mit der sich das Gleichgewicht einstellt, ist je nach der Kohleprobe verschieden. Man beobachtet zu Anfang eine große Gasbindung, darüber lagert sich ein mehr oder minder stark ausgeprägtes langsames Aufnehmen von Gas. Ob die letztere Erscheinung von einer Lösung des Gases in der Kohle oder einem allmählichen Eindringen in die Poren herrührt, darüber gehen die Ansichten noch auseinander. Es ist daher noch nicht einmal die grundlegende Frage geklärt: Liegt bei der Aufnahme von Gas durch Kohle eine reine Adsorption vor oder lagert sich darüber noch eine feste Lösung.

Alle diese Unstimmigkeiten erklären sich daraus, daß die Kohle kein homogener Stoff ist und dazu noch mehr oder weniger Verunreinigungen enthält. Für die Untersuchung sind als Adsorbens Stoffe erforderlich, die eine wohldefinierte Oberflächenbeschaffenheit besitzen. Dies wird dann der Fall sein, wenn sie eine bestimmte Kristallstruktur haben, rein darzustellen und von Gasen befreit sind.

II. Ziele der Arbeit

In der Abhandlung „Über Adsorption von Gasen an Glas- und Silberpulvern“[3]) wurde die Adsorption an Glas als Vertreter der amorphen Körper und an Silber als Vertreter der Metalle untersucht. In dieser Arbeit wurde als Adsorbens Natriumchlorid als Vertreter der Salzkristalle gewählt, das sich leicht rein darstellen läßt und dessen Gitter gut bekannt ist. Während in der Arbeit I die Adsorption

---

1) K. Firth, Ztschr. f. phys. Chem. 18. S. 916. 1909.

2) K. Sheldon, Phys. Rev. 16. S. 165. 1920.

3) F. Durau, Ztschr. f. Phys. 37. S. 419. 1926. Diese Abhandlung wird im folgenden als Arbeit I bezeichnet.

einiger Gase (Wasserstoff, Stickstoff, Luft und Kohlendioxyd, letzteres nur beim Glas) untersucht wurde, kamen in dieser Arbeit 12 Gase als Adsorptiv zur Verwendung. Die Aufgabe bestand darin:

1. die Zahl der adsorbierten Schichten beim NaCl abzuschätzen,
2. zu untersuchen, ob es sich bei der Gasbindung um eine reine Adsorption handelt oder ob zu der Adsorption noch eine Absorption oder Chemosorption hinzutritt,
3. festzustellen, ob die Größe der Adsorption mit dem Siedepunkt des Adsorptivs wächst,
4. zu prüfen, ob ein Unterschied in der Adsorption homöopolarer und heteropolarer Gase besteht,
5. klarzulegen, durch welche Faktoren (Erhitzen und Entgasen im Hochvakuum, Wiederholung des Erhitzens, Erhitzen in verschiedenen Gasen, Behandeln mit Wasserdampf) sich die Größe der Adsorption und damit auch die Oberflächenbeschaffenheit ändert, um aus diesem Verhalten Schlüsse über das Wesen der Adsorption zu ziehen,
6. die Adsorption von Gasen durch eine wäßrige NaCl-Lösung zu untersuchen,
7. die Verhältnisse darzulegen, wenn NaCl gewöhnlicher Luft ausgesetzt ist.

III. Entgasen und Herstellen des NaCl-Pulvers

Bekanntlich enthalten feste und flüssige Körper beträchtliche Gasmengen in ihrem Innern. In der Abhandlung I wurde das Glas- und Silberpulver im Adsorptionsgefäß bei einer Temperatur von 600° entgast, da das Adsorptionsgefäß aus schwer schmelzbarem Glas nicht höher erhitzt werden durfte. Wie durch Versuche festgestellt wurde, blieben im Innern noch Gase enthalten. Einen Einfluß auf die Adsorptionskurven hatten sie jedoch nicht. Es konnte gezeigt werden, daß eine Diffusion aus dem Innern zur Oberfläche nach dem Entgasen nicht mehr stattfand. Dies soll hier noch einmal betont werden, da die Ergebnisse an NaCl diesen Schluß weiter erhärten.

Um nun die Adsorptionsversuche an einem NaCl auszuführen, das von Gasen frei ist, muß es im Hochvakuum geschmolzen und entgast werden. Nach den Versuchen der Abhandlung I bedeckt sich das Silber mit Oxyden, die durch Erhitzen entfernt werden mußten. Erhitzte man Silber, so zeigte es sich, daß die adsorbierte Luftmenge mit der Dauer des Erhitzens geringer wurde, daß sich also die Oberflächenbeschaffenheit änderte. Im Gegensatz zum Sauerstoff, der irreversibel adsorbiert wurde, wurde Stickstoff reversibel adsorbiert und konnte deshalb durch bloßes Evakuieren von der Oberfläche entfernt werden. Stellt man nun aus völlig entgastem Kochsalz durch Zerkleinern unter Stickstoff ein Pulver her und wird Stickstoff von NaCl reversibel adsorbiert — daß dies der Fall ist, ergibt sich aus den späteren Versuchen — so müßte es möglich sein, durch bloßes Evakuieren bei Zimmertemperatur die Oberfläche des Pulvers gasfrei zu bekommen. Einen größeren Einfluß als der Sauerstoff wird der Wasserdampf haben. Die Herstellung des NaCl-Pulvers in trockenem Stickstoff würde zugleich den Einfluß des Wasserdampfes ausschalten.

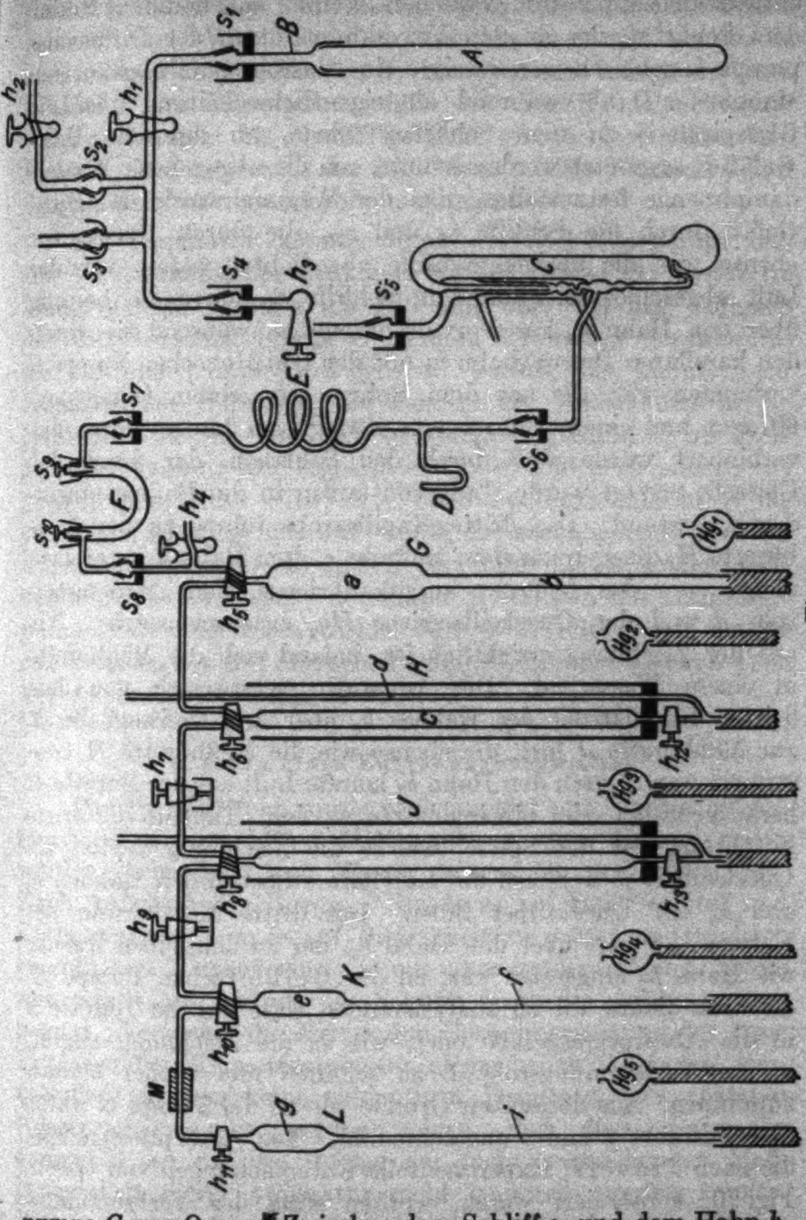
Um nun diese Forderungen möglichst weitgehend zu erfüllen, bestand die Aufgabe darin:

1. das NaCl im Hochvakuum zu schmelzen und es dabei möglichst gut zu entgasen;
2. das NaCl-Pulver unter Stickstoff herzustellen, so daß es nach dem Schmelzen im Hochvakuum nicht mehr mit der Luft in Berührung kam.

Wie und inwieweit dies gelöst worden ist, soll, bevor auf die Adsorptionsversuche eingegangen wird, zuerst dargelegt werden.

1. Versuchsapparatur zum Entgasen des Natriumchlorids

Die Versuchsapparatur zum Entgasen des NaCl, mit der die abgegebenen Gase auch gemessen und analysiert werden konnten, ist in Fig. 1 dargestellt. Das Porzellanrohr *A*, in dem das NaCl geschmolzen wurde, war mit Siegellack an die Kappe *B* gekittet, die mittels des Schliffes s_1 an die Apparatur gesetzt werden konnte. Die Kittstelle und ebenso das Stück des Porzellanrohres unter der Kittstelle wurde während des Erhitzens mit einigen Fönapparaten gekühlt, was bei den Kochsalzversuchen nicht nur wegen der Wärmeleitung des Porzellanrohres, sondern vor allem wegen der Sublimation des Kochsalzes erforderlich war. Von dem Schliff s_1 führte die Rohrleitung über den Hahn h_1, den Schliff s_4 und den Leyboldschen Hahn h_3 mittels des Schliffs s_5 zur Diffusions-



s_1
B
A
h_2
h_1
s_2
s_3
s_4
h_3
C
s_5
E
s_7
s_6
D
s_9
F
s_9
s_8
h_4
G
a
b
Hg_1
h_5
Hg_2
d
H
c
h_6
h_{12}
h_7
J
Hg_3
h_8
h_{13}
h_9
Hg_4
K
e
f
h_{10}
M
Hg_5
g
L
i
h_{11}

Fig. 1

pumpe C aus Quarz. Zwischen dem Schliff s_4 und dem Hahn h_1 waren der Schliff s_3, der zum Mc Leod führte, und der Schliff s_4 mit dem Hahn h_2 angesetzt, um Stickstoff, der in der Gasentwicklungsapparatur gewonnen wurde, einzuleiten. Hinter dem Schliff s_6, der an den Vorvakuumstutzen der Diffusionspumpe angeblasen war, zweigte ein Glasrohr zum abgekürzten Manometer *D* ab, während die eigentliche Leitung über die Glasspirale *E* zu dem Schliff s_7 führte, an den das P_2O_5-Gefäß *F* angesetzt werden konnte, um die abgegebene Wasserdampfmenge festzustellen. Bei der Wägung wurde das P_2O_5-Gefäß durch die Schliffe s_9 und s_{10}, die durch Quecksilber ebenso wie alle übrigen Schliffe abgedichtet waren, von der Luft abgeschlossen. Von dem Schliffe s_8 führte die Leitung über den Hahn h_4 zur Vorvakuumpumpe, während sie durch den kapillaren Dreiweghahn h_5 mit der Geißlerschen Pumpe *G* verbunden war, die aus dem Rohr *a* von einem Inhalt von 607 ccm und einem Rohr *b* von etwa 80 cm Länge, durch das verhindert wurde, daß durch den Schlauch, der durch das Glasrohr ersetzt wurde, Luft von außen in die Pumpe hineindrang, bestand. Das dritte Kapillarrohr führte zu der Meßbürette *H*, die sich aus dem Meßrohr *c*, dem Hahn h_{12}, der dazu diente, um das Meßrohr auszukalibrieren, dem Manometerrohr *d* und der Quecksilberbirne Hg_2 zusammensetzte. Wie aus der Zeichnung ersichtlich ist, befand sich die Meßbürette in einem Wasserbad. Die Apparatur setzte sich von dem dritten Kapillarrohr des Hahnes h_6 über den Dreiweghahn h_7 zur Meßbürette *J* fort, die ebenso wie die Meßbürette *H* konstruiert war. Durch den Hahn h_7 konnte Luft aus der Bürette *H* herausgedrängt oder hineingelassen werden. Tauchte die dritte Zuführung mit der Spitze, wie es die Zeichnung angibt, ins Quecksilber, so ließ sich die Kapillare zwischen den Hähnen h_7 und h_6 mit Quecksilber füllen. Das dritte Kapillarrohr des Hahnes h_8 führte über den Hahn h_9, der zu demselben Zwecke wie Hahn h_7 eingesetzt war, zu der Geißlerschen Pumpe *K*, die dazu diente, die zu analysierenden Gase aus der Bürette *J* in die Absorptionsgefäße oder, wie es die Zeichnung angibt, in das Verbrennungsrohr *L* zu schaffen und wieder herauszupumpen. Aus demselben Grunde wie an der Pumpe *G* waren die Glasrohre *f* und *i* angeschmolzen. Die Absorptionsgefäße, die nach Travers, Experimentelle Untersuchungen von Gasen, Fig. 70, konstruiert waren, wurden statt des Verbrennungsrohres *L* an die Pumpe *K* durch ein Stück Druckschlauch *M* angesetzt, wobei sich die Stirnflächen der aneinanderstoßenden Kapillaren ebenso wie beim Verbrennungsrohre *L* gut berührten.

Dies war die einzige Stelle in der Apparatur, an der ein Druckschlauch zum Verbinden der Glasrohre verwandt wurde, da hier infolge der eintretenden Spannungen und infolge des Auswechselns der Absorptionsgefäße ein Schliff nicht benutzt werden konnte. Als Sperrflüssigkeit wurde Quecksilber gebraucht. Die Apparatur der Fig. 1 war mittels Klammern und Muffen auf Mannesmannröhren aufmontiert.

Die Apparatur konnte durch die Diffusionspumpe und die Vorvakuumpumpe evakuiert werden, wobei der Druck im Hauptvakuum geringer als 10^{-5} mm war. Da das Volumen der Geißlerschen Pumpe G zu dem Raum des Vorvakuums der Diffusionspumpe groß gemacht worden war, konnte nach Schließen des Hahnes h_4 der Gasrest des Vorvakuums in die Meßbürette H und von dort aus durch den Hahn h_7 ins Freie gedrückt werden. Die Apparatur war sowohl nach außen, wie auch in sich selbst dicht, d. h. blieb das Porzellanrohr A bis zum Hahn h_1 luftgefüllt und wurde der anschließende Teil der Apparatur evakuiert, so schloß der Hahn h_1 die beiden Teile vakuumdicht ab, ebenso der Hahn h_3, falls in die Diffusionspumpe Luft eingelassen wurde. Mittels der Bürette H konnte das Volumen der Geißlerschen Pumpe G und der anderen Teile der Apparatur bestimmt werden.

2. Gang eines Entgasungsversuches

Das Porzellanrohr wurde nacheinander mit Chromschwefelsäure, KOH und $HCl + HNO_3$, die in dem Rohre erhitzt wurden, behandelt, mit Wasser ausgespült und getrocknet. Nach Aufkitten der Kappe B wurde es auf 1200° erhitzt und dabei evakuiert, um es auf Dichtigkeit zu prüfen und zugleich zu entgasen. Darauf wurde es mit einer größeren Menge Kochsalz gefüllt und mittels des Schliffs s_1 an die Apparatur angesetzt. Versuche, die Menge und Zusammensetzung der beim Entgasen bei Zimmertemperatur abgegebenen Gasmenge festzustellen, ergaben keine eindeutigen Resultate. Die späteren Adsorptionsversuche werden zeigen, daß diese Gasmenge gering ist, so daß sie infolge der nicht ausreichenden Meßgenauigkeit dieser Apparatur nicht gemessen werden konnte. War die Apparatur evakuiert, wurde am Mc Leod der Druck abgelesen und gleichzeitig der Hahn h_3 geschlossen, so konnte die Druckzunahme im Porzellanrohr A in Abhängigkeit von der Zeit beobachtet und so bei Berücksichtigung des Volumens bis zum Hahn h_3 der Apparatur auf die Größe der Gasabgabe geschlossen werden. War das Kochsalz bei Zimmertemperatur auf einen Druck kleiner als 10^{-5} mm entgast, so war die nachfolgende Gasabgabe selbst im Verlauf einer Nacht gering. Beim Erhitzen des NaCl wurden die freiwerdenden Gase mittels der Diffusionspumpe und der Geißlerschen Pumpe in die Bürette *H* gedrückt, so daß festgestellt werden konnte, welche Gasmenge bis zu irgendeiner Temperatur abgegeben wurde. Um die Zusammensetzung der Gase, die einerseits bei niedrigen, andererseits bei höheren Temperaturen frei wurden, zu messen, dienten die Büretten *H* und *J*. War nämlich das NaCl bis zu einer bestimmten Temperatur erhitzt und entgast, so wurden die abgepumpten Gase, nachdem ihre Menge in der Bürette *H* bestimmt war, aus ihr in die Meßbürette *J* gebracht, so daß nun die von der eben erwähnten Temperatur an freiwerdende Gasmenge in der Bürette *J* aufgefangen werden konnte. Diese Methode hatte den weiteren Vorteil, daß die abgegebenen Gase bei Anwendung der beiden Büretten *H* und *J* dem Einfluß des Wassers nicht ausgesetzt waren, da sie in der Bürette *H* in trockenem Zustande gemessen wurden, während sich in der Bürette *J* etwa 1 Tropfen Wasser befand, um das Gas mit Wasserdampf zu sättigen, da es bei der Gasanalyse mit wäßrigen Lösungen in Berührung kam. Bei der Gasanalyse wurde CO_2 durch KOH, O_2 durch alkalische Pyrogallollösung, CO durch ammoniakalische Kupferchlorürlösung, worauf NH_3 durch HCl weggenommen wurde, H_2 und CH_4 durch Verbrennung und N_2 als Restgas festgestellt.

3. Untersuchung der Porzellanrohre

Ehe über das Entgasen des NaCl berichtet wird, soll kurz[1]) auf die Versuche über die Dichtigkeit der Porzellanrohre, die für das Schmelzen des NaCl benutzt wurden, eingegangen werden. Beim Erhitzen der Rohre, die bei Zimmertemperatur dicht waren, zeigte sich eine beträchtliche Gasabgabe. Auf die Frage nach der Herkunft der Gase können nun folgende Erklärungen gegeben werden:

1. Sie lösen sich von der Oberfläche des Rohres.
2. Sie stammen aus dem Innern des Rohrmaterials, wo sie entweder gelöst oder eingeschlossen sind.

---

1) Ein ausführlicher Bericht erscheint später.

3. Sie rühren von einer Zersetzung des Rohrmaterials her.

4. Sie diffundieren durch die Wandung des Rohres hindurch.

Daß die Gase nur zu einem geringen Teil von der Oberfläche abgegeben werden, wurde durch folgenden Versuch gezeigt. Das Rohr wurde auf 1200° erhitzt, im Hochvakuum erkalten gelassen und abermals erhitzt. Die Messungen zeigten nun einwandfrei, daß für die Gasabgabe hauptsächlich die Punkte 2, 3 und 4 in Frage kamen. Um nun zwischen den Punkten 2 und 3 einerseits, 4 andererseits zu entscheiden, wurde folgender Weg eingeschlagen. Das Versuchsrohr wurde in ein größeres Rohr von derselben Masse vakuumdicht eingekittet. Der Zwischenraum zwischen beiden Rohren konnte evakuiert werden. Wurde nun bei der Temperatur von 1200° die Druckzunahme in einer bestimmten Zeit gemessen, einmal wenn der Zwischenraum evakuiert, andererseits wenn er luftgefüllt war, so war die abgegebene Gasmenge dieselbe. Die Gasabgabe stammt also aus dem Innern oder rührt von einer Zersetzung des Wandmaterials her. Um die Punkte 2 und 3 zu klären, wurden die bei verschiedenen Temperaturen abgegebenen Gasmengen, die entweder aus dem Rohr selbst oder von einem Pulver des Rohrmaterials gewonnen wurden, analysiert. Bei den Rohren betrugen die abgegebenen Gasmengen meistens 2—3 ccm und setzten sich vor allem aus CO_2 und CO zusammen. Erwähnt mag noch werden, daß nach den vorliegenden Versuchsergebnissen die zur Herstellung gebrauchte Masse frei von Kohlenstoff und Karbonaten sein muß und daß die Rohre bei möglichst hohen Temperaturen entgast werden müssen, um die Hauptmenge der gelösten Gase zu entfernen.

4. Versuchsresultate über das Entgasen von NaCl

Das als purissimum bezogene Kochsalz wurde im Wasser gelöst, mehrmals durch Glaswolle hindurchfiltriert, um es von Staub zu befreien, dann durch wiederholtes Auskristallisieren gereinigt und an der Luft geschmolzen. Bei einem dieser Versuche löste sich das Rohr mit dem geschmolzenen Kochsalz aus der Klammer und schlug den Asbeststopfen, der den Ofen unten verschloß, heraus, so daß nun der untere Teil des Rohres rasch erkaltete, während der im Ofen befindliche Teil auf hoher Temperatur blieb. Man konnte nun beobachten, wie Gasblasen aufstiegen, woraus man schließen kann, daß die Löslichkeit gewisser Gase im Kochsalz mit der Temperatur zunimmt und daß sie im festen NaCl geringer ist als im geschmolzenen Zustande. Diese Beobachtung wies zugleich darauf hin, daß infolge der Zunahme der Gaslöslichkeit mit der Temperatur die Entgasung des NaCl erschwert sein würde.

Mit der Entgasungsapparatur der Fig. 1 wurde eine Reihe von Schmelzversuchen durchgeführt. Um zugleich mit der Frage, ob NaCl sich vollständig entgasen läßt, Anhaltspunkte für die eigentlichen Adsorptionsversuche zu gewinnen, wurde zum Schmelzen das Kochsalz in Form großer Kristalle oder als feines Pulver verwandt, wobei für jede dieser Formen das Salz entweder an der Luft geschmolzen oder im Vakuum entgast war.

Zum ersten Schmelzversuch wurden 272,8 g an der Luft geschmolzenes Kochsalz verwandt, das in einem Stahlmörser an der Luft gepulvert wurde. Beim Erhitzen des NaCl zeigten die Beobachtungen eine starke Gasabgabe, die hauptsächlich aus Wasserdampf bestand, an; mit der Dauer des Entgasens wurde die Gasabgabe geringer. Wie Versuch 1 in Tab. 1 zeigt, wurde eine Wassermenge von 0,043 g abgegeben, der ein Volumen von 53 ccm von 0° und 760 mm Hg entspricht. Die abgegebene Gasmenge betrug 7,36 ccm. Als am folgenden Tage die Messung wiederholt wurde, hatte sie eine Größe von 7,07 ccm, so daß 0,29 ccm wahrscheinlich als Cl_2 mit dem Quecksilber reagiert hatten. Auf eine Reaktion wies auch der im Laufe der Zeit im Innern der Bürette entstehende schmutzigweiße Beschlag und der stechende Geruch hin, der beobachtet wurde, als bei einem Schmelzversuch das Porzellanrohr sprang und die in der Meßbürette aufgefangene Gasmenge ins Freie gedrückt wurde. Der Wert der Analysen wird dadurch vermindert, daß die reaktionsfähigen Gase mit dem erhitzten Quecksilber in der Diffusionspumpe in Berührung kamen. Da jedoch das eigentliche Ziel die Herstellung eines gasfreien Pulvers war, wurde dies in Kauf genommen. Beim Überleiten des Gases in die Bürette J, in der, wie schon erwähnt wurde, eine Spur Wasser sich befand, trat eine weitere Kontraktion von 1,2 ccm ein, wobei sich der Tropfen durch die eingeleiteten Gase bräunlichgelb färbte. Die Zusammensetzung der Gase ist in der ersten Zeile der Tab. 1, in der auch die Analysen der übrigen Versuche dargestellt sind, wiedergegeben. An den

Stellen, an denen Striche stehen, wurden entweder keine Beobachtungen gemacht oder waren mißglückt.

Tabelle 1

Gasanalysen der Entgasungsversuche

Nr. des Versuchs	H_2O in g	Gesamte Gasmenge in ccm	Kontraktion in %	CO_2 in %	O_2 in %	CO in %	H_2 in %	CH_4 in %	Restgase in %
1	0,0430	7,36	20,3	33,7	0	28,9	—	—	17,1
2	0,0490	5,83	34,1	18,4	0	15,3	0,8	4,8	26,6
3	—	6,05	58	20,4	0	7,6	—	—	14
4	—	3,95	50,1	27,6	0	9	—	—	13,3
5	0,0300	3,21	62,8	13,6	0	6,3	—	—	17,3
6	0,0205	9,35	—	46,8	0	11,2	27,1	9,2	5,7
7a	0,0025	2,56	—	50	0	4,6	0	0	45,4
7b	0,0005	5,64	—	17,2	0	43,7	32,7	0,9	5,5

Um nun die Ergebnisse des ersten Schmelzversuchs, der mit einem an der Luft geschmolzenen Kochsalz ausgeführt war, mit denjenigen eines im Vakuum geschmolzenen NaCl-Pulvers zu vergleichen, wurde das vorhin entgaste NaCl an der Luft im Stahlmörser gepulvert und abermals entgast. Aus den Messungen soll hier nur erwähnt werden, daß, als dieses Pulver bei geschlossenem Hahn h_3 von Zimmertemperatur auf 440° erhitzt wurde, nur 0,164 ccm Gas von 0° und 760 mm Druck abgegeben wurde, während der Wasserdampf mindestens ein Volumen von 11 ccm einnahm. Diese Zahlen stehen im Einklang mit den Adsorptionsmessungen an einer wäßrigen NaCl-Lösung, über die später ausführlich berichtet wird. Die Versuchsergebnisse der Entgasung sind in der zweiten Zeile der Tab. 1 angegeben; bei diesem Versuch sind 239 g NaCl verwandt worden. Vergleicht man die Gasanalysen des ersten und zweiten Versuchs miteinander, so ist trotz des entgasten NaCl beim zweiten Versuch die Größe der Gasabgabe und die Zusammensetzung der Gase fast dieselbe.

Wie schon erwähnt wurde, konnte mit dem Mc Leod der Apparatur der Fig. 1 die Höhe des erreichten Vakuums beim Entgasen und nach Schließen des Hahnes h_3 die Größe der Gasabgabe in Abhängigkeit von der Zeit festgestellt werden. Von diesen zahlreichen Beobachtungen sollen nur zwei Versuchsreihen mitgeteilt werden, die beim Versuch 2 der Tab. 1

gemacht wurden, und zwar eine Beobachtungsreihe zu Beginn der Entgasung, und eine am Ende des Entgasens. Die übrigen Versuchsreihen ergaben fast dasselbe Bild. Als während des Betriebs der Diffusionspumpe die Temperatur auf 910° gestiegen war, wurde am Mc Leod ein Druck von 0,00126 mm, dem eine Gasmenge von 0,00148 ccm von 0° und 760 mm Druck entsprach, gemessen. Nach Schließen des Hahns h_3 betrug der Druck nach 5 Minuten bei einer Temperatur von 920° 0,063 mm, entsprechend einer Gasmenge von 0,072 ccm; nach 10 Minuten war der Druck etwas größer als 0,2 mm. Am Ende des Entgasens wurde bei einer Temperatur von 920° als höchstes Vakuum ein Druck von 0,00035 mm gemessen, der nach Schließen des Hahnes h_3 sich innerhalb 17 Minuten auf 0,044 mm verschlechterte. Der Druck im Porzellanrohr ist bei Berücksichtigung der Temperatur etwa 3—4mal so klein als die mit dem Mc Leod gemessenen Zahlen. Die Erreichung eines höheren Vakuums durch Steigerung der Temperatur oder durch längeres Entgasen ist wegen der starken Sublimation nicht möglich. Aus diesem Grunde konnte die Temperatur nicht über 950° gesteigert werden, da dann die zugeführte Wärme nur dazu diente, das Kochsalz zu verdampfen. Fiel die Temperatur nach Abstellen der Heizung auf etwa 650°, wobei die Diffusionspumpe in Betrieb blieb, so wurde ein Druck kleiner als 10^{-5} mm erreicht.

Das Natriumchlorid wurde in den oben beschriebenen Versuchen in Pulverform benutzt, so daß es unbestimmt war, ein wie großer Teil der Gasmenge von der Oberfläche, bzw. aus dem Innern abgegeben wurde. Um nun den Einfluß der Oberfläche klein zu machen, wurden in Versuch 3 an der Luft geschmolzene größere Kristalle verwandt, während die Kristallstücke des Versuchs 4 bei einem Druck von 5 mm erstarrt, die des Versuchs 5 im Vakuum geschmolzen waren. Der Unterschied in den einzelnen Gasanalysen ist nicht groß. Beim Versuch 4 war bis zur Temperatur von 500° die Gasabgabe im Vergleich zum Versuch 3 geringer, bei höheren von derselben Größenordnung.

In dem nächsten Abschnitt wird eine Versuchsapparatur beschrieben, mit der ein NaCl-Pulver unter Stickstoff hergestellt wurde. Wenn man Natriumchlorid vollständig entgasen könnte und es dann unter Stickstoff pulvern würde, so dürften, falls Stickstoff vom NaCl reversibel adsorbiert würde, nach dem Entgasen bei Zimmertemperatur beim Erhitzen des NaCl keine Gase abgegeben werden. Um dies zu prüfen, wurden die Versuche 6 und 7 angestellt, obwohl nach den Ergebnissen der Versuche 1—5 eine Gasabgabe erwartet wurde. Für den Versuch 6 wurden 200 g des im Vakuum geschmolzenen NaCl an der Luft, für den Versuch 7 150 g des im vorigen Versuch entgasten NaCl unter Stickstoff gepulvert, um zugleich den Unterschied zwischen diesen beiden Methoden festzustellen. Da bei den eigentlichen Adsorptionsversuchen das NaCl bei 450° entgast werden sollte, wurde zum Vergleich damit das Erhitzen und Evakuieren so geführt, daß sowohl die Gasmenge, die bis 450° und ebenso die, die beim weiteren Erhitzen frei wurde, getrennt, gemessen und analysiert wurde, wobei ebenso wie bei den anderen Versuchen CO_2, CO und H_2, die nicht erwartet wurden, gefunden wurden, wie es aus der Tab. 1 ersichtlich ist.

Es erhebt sich nun die Frage, woher diese Gase herrühren. Bei der Prüfung auf Dichtigkeit der Rohre wurde zwar eine Gasmenge von 2—3 ccm beim Erhitzen des Rohres auf 1200° festgestellt, die vor allem aus CO_2 und CO bestand. Wurde nun dieses so entgaste Rohr zum zweiten Male erhitzt, so war die Gasabgabe bis zu Temperaturen von 900° gering, und setzte erst stark bei 1100—1200° ein. Man kann deshalb den CO_2- und CO-Gehalt nur zu einem sehr geringen Teil auf die Gasabgabe der Rohre zurückführen und muß deshalb annehmen, daß die Gase zum Teil im NaCl gelöst sind, hauptsächlich aber durch Reaktion der Gefäßwände mit dem NaCl entstehen. Dafür spricht die Tatsache, daß sich die Gasabgabe beim Schmelzen in Röhren von verschiedener Masse sowohl in der Größe, wie in der Zusammensetzung unterschied. Dies zeigt sich deutlich bei den Versuchen 6 und 7 gegenüber den übrigen Versuchen, bei denen Rohre aus einer anderen Masse gebraucht wurden und die Gasabgabe größer als bei den ersten Versuchen war. Der Einfluß des Rohrmaterials geht daraus hervor, daß bei den beiden letzten Versuchen eine Kontraktion nicht beobachtet wurde; auch die Wasserstoffabgabe weist darauf hin, daß die Umsetzung in den Rohren verschieden ist. Auffällig ist das Fehlen des Sauerstoffs bei sämtlichen Versuchen. Dasselbe Ergebnis wurde beim Schmelzen des Silbers gefunden. Aus dem Silber, das schon einmal in diesen Porzellanrohren geschmolzen war, wurde kein Sauerstoff, jedoch CO_2 und CO abgegeben. Dagegen enthielt Silber von **Heraeus**, das in den Rohren nicht umgeschmolzen war, O_2 in großen Mengen. Man wird dies Verhalten so erklären, daß in diesem Silber kein Kohlenstoff vorhanden war, mit dem der Sauerstoff reagieren konnte. Schmilzt man Silber oder Natriumchlorid in Porzellanrohren, so nehmen sie aus dem Wandmaterial Kohlenstoff auf. Um das NaCl rein zu erhalten, muß es in solchen Rohren entgast werden, die keinen Kohlenstoff enthalten und deren Wandmaterial damit nicht reagiert. Dicht brauchen sie nicht zu sein, da sie in vakuumdichte Rohre hineingesetzt werden können.

Aus der Tab. 1 ergibt sich die Forderung, den Einfluß des Wasserdampfes zu vermeiden. Dagegen ist die Wasserdampfabgabe beim Versuch 7 praktisch gleich Null, wenn man noch folgende Umstände berücksichtigt. In der Menge von 0,0025 g ist der Wasserdampf enthalten, der in der Versuchsapparatur sich befand, ferner der, der beim Einlassen von Luft in die Apparatur vom P_2O_5 gebunden wurde, als das P_2O_5-Gefäß gewogen werden sollte; dazu kommt noch die Gewichtszunahme beim Wägen, da sich die Schliffe s_9 und s_{10} festgesetzt hatten und nicht geschlossen werden konnten, und schließlich scheint das P_2O_5 gewisse Gase, die das NaCl abgegeben hatte, festgehalten zu haben, was man aus der Färbung des P_2O_5 erkennen konnte. Darauf ist wahrscheinlich ein Teil der 0,0005 g des P_2O_5-Gefäßes, als das NaCl höher als 450° erhitzt wurde, zurückzuführen. In dieser Zahl ist der Einfluß des Wasserdampfes der Luft ausgeschaltet, da trockener Stickstoff in die Apparatur eingelassen wurde.

Das eigentliche Ziel, vollständig gasfreies NaCl darzustellen, wurde nicht erreicht; dieser Schluß wurde durch das Entgasen des NaCl bei den eigentlichen Adsorptionsversuchen bestätigt. Das Ergebnis der Entgasungsversuche besteht darin, daß gezeigt wurde, auf welche Faktoren man beim Entgasen zu achten hat. Es kann schon jetzt die Frage aufgeworfen werden, ob es überhaupt möglich sein wird, NaCl zu entgasen. Selbst wenn Natriumchlorid in Röhren, die vakuumdicht sind, keine Gase abgeben und mit dem Salz nicht reagieren, im Vakuum schmilzt, so wird es schwer sein, es gasfrei zu erhalten, da allem Anschein nach die Löslichkeit gewisser Gase mit der Temperatur wächst. Man braucht nur die Versuche in Betracht zu ziehen, die angestellt wurden, um Wasser vollständig zu entgasen, trotzdem

Wasser zum Sieden gebracht werden kann, während es beim NaCl unmöglich war, die Temperatur höher als etwa 150° über den Schmelzpunkt zu bringen. Würde man das NaCl im Hochvakuum sublimieren, so liegt die Gefahr vor, daß das freiwerdende Gas sich zum Teil auf dem sublimierten und erkalteten NaCl wieder niederschlagen kann.

Auf Grund dieser Ausführungen wurde davon abgesehen, weitere Entgasungsversuche in Röhren anzustellen, bei denen eine Reaktion unwahrscheinlich war, da es dazu noch zweifelhaft ist, ob Rohre von solcher Beschaffenheit, wie sie hier verlangt werden, sich herstellen lassen. Schmelzversuche in Quarzrohren sind zu kostspielig, da die Rohre nachher für die Adsorptionsversuche zertrümmert werden müssen. Da die Adsorptionsversuche in Aussicht standen und ihre Ergebnisse offen waren, begnügte ich mich damit, das NaCl-Pulver für die Adsorption möglichst einwandfrei herzustellen, indem das NaCl gründlich gereinigt, die Porzellanrohre vorher bei 1200° entgast und das NaCl beim Schmelzen weitgehend von Gasen befreit wurde. Wie schon hier erwähnt werden soll, wurden die Adsorptionsversuche mit Stickstoff an 2 NaCl-Pulvern gemacht. Trotzdem die beiden Pulver aus einem Kochsalz hergestellt wurden, das in Rohren von verschiedenem Wandmaterial geschmolzen wurde, ergaben sie eine gleich große Adsorption. Auf den Einfluß, den das nicht vollständig entgaste Salz auf die Adsorption ausübt, wird im letzten Abschnitt der Abhandlung eingegangen werden. Es wird dort auf Grund von Beobachtungen während der Arbeit gezeigt werden, daß der Einfluß nur gering sein kann.

5. Herstellung des NaCl-Pulvers

War das im Vakuum geschmolzene Natriumchlorid entgast, so wurde die Heizung abgestellt, während die Pumpen bis zum vollständigen Erkalten in Betrieb blieben. Sodann wurde reiner Stickstoff, wie er zu den Adsorptionsversuchen gebraucht wurde, in die Apparatur eingeleitet, das Porzellanrohr *A* mittels des Schliffes s_1 abgenommen und sofort von der Luft abgeschlossen. Die Apparatur zur Herstellung des NaCl-Pulvers ist in den Figg. 2—5 angegeben. Die Vorrichtung zur Stickstoffreinigung ist in Fig. 2 gezeichnet und so durchgeführt, daß größere Gasmengen gereinigt werden können. Der Stickstoff wurde der Bombe *A* entnommen, passierte, um

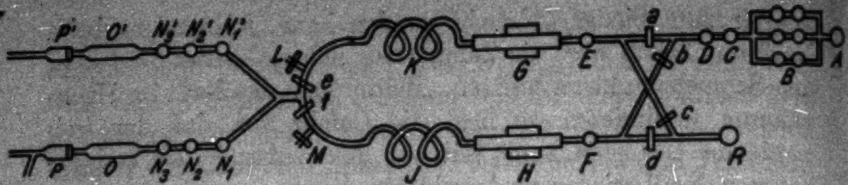

P'
O'
N_3'
N_2'
N_1'
L
e
f
M
K
J
G
H
E
F
a
b
c
d
D
C
B
A
R
P
O
N_3
N_2
N_1

Fig. 2

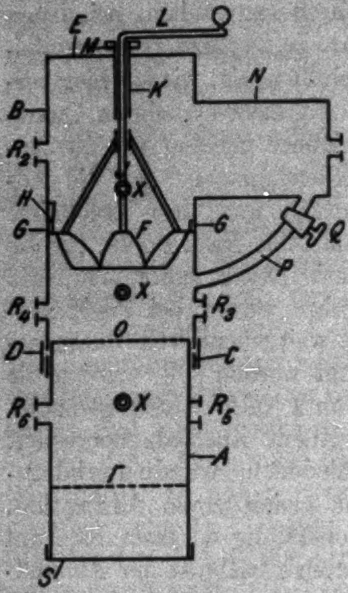

E
M
L
K
N
B
R_2
R_1
X
H
G
F
G
Q
P
X
R_4
R_3
O
D
C
R_6
X
R_5
A
r
S

Fig. 3

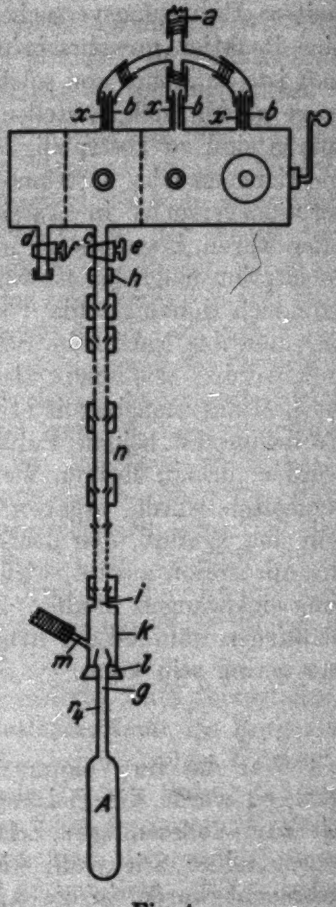

a
x
b
x
b
x
b
d
e
h
n
i
k
m
l
g
r_4
A

Fig. 4

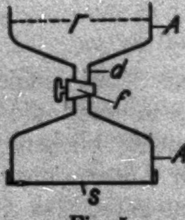


Fig. 5

von der Hauptmenge des Sauerstoffs befreit zu werden, eine Batterie *B* von 6 Fünfliterflaschen, die, wie aus der Zeichnung ersichtlich ist, parallel und hintereinandergeschaltet und mit alkalischer Natriumhydrosulfitlösung gefüllt waren. Um größere Gasmengen hindurchleiten zu können, sind die Enden der Glasrohre, die in die Lösung hineintauchen, zu Kugeln aufgeblasen und mit einer Anzahl von Löchern versehen, um das Gas besser zu waschen. Der Stickstoff durchströmte dann die Türme C mit Chlorkalzium und D mit festem Kaliumhydroxyd; dahinter verzweigte sich die Gasleitung und führte über die Chlorkalziumtürme E und F zu den Verbrennungsröhren G und H, wo durch Kupferdrahtnetze die letzten Reste von Sauerstoff weggenommen wurden. Zum Kühlen waren hinter den Verbrennungsrohren mittels eines Bleiglätte-Glyzerinkittes die Bleirohre J und K eingekittet. Die beiden Leitungen, an die kurz vorher die seitlichen Abzweigungen L und M angesetzt waren, vereinigten sich wieder, gabelten aber sich sofort zwecks einer besseren Trocknung des Stickstoffs in zwei Parallelleitungen. In jeder dieser Leitungen befanden sich die Chlorkalziumtürme N_1, N_2 und N_3, bzw. N_1', N_2' und N_3', die P_2O_5-Gefäße O und O' und die mit Glaswolle gefüllten Rohre P und P', um das Gas vom Staub zu befreien. Schon die Trocknung durch Chlorkalzium war so gut, daß das P_2O_5 nicht angegriffen wurde. Um die Kupferdrahtnetze zu reduzieren, diente die Wasserstoffbombe R, die mit der Trocknungsvorrichtung, wie es aus der Fig. 2 ersichtlich ist, verbunden war, so daß auch während des Pulverns reduziert werden konnte. Wurden nämlich die inneren Leitungen durch die Klemmen b und c versperrt, ebenso die Klemme f hinter dem Bleirohr J zugedreht, so wurde das Verbrennungsrohr G von Stickstoff durchströmt, während das Kupferdrahtnetz in dem Verbrennungsrohr H durch Wasserstoff reduziert werden konnte, wobei die Abgase durch M ins Freie gelangten und nach Beendigung der Reduktion durch Öffnen der Klemme b von Stickstoff verdrängt wurden. Wie aus der Fig. 2 ersichtlich ist, konnte während des Pulverns durch eine entsprechende Schaltung das Kupfer im Verbrennungsrohr G reduziert werden, wobei der Stickstoff im Rohr H vom Sauerstoff befreit wurde.

Die eine der beiden Gasleitungen führte von P, bzw. P' zu einem 24 cm langen, 17 cm breiten und 10 cm hohen Weißblechkasten, der vorn offen war und an dessen entgegengesetzter Wand der Stickstoff an drei Stellen eingeleitet wurde, so daß er die Luft aus dem Kasten verdrängte. In dem Boden dieses Kastens nahe an dieser Wand war ein Messingrohr eingelötet, das eine Überwurfmutter trug, durch die der eigentliche Apparat zur Herstellung des NaCl-Pulvers, der in Fig. 3

gezeichnet ist, mit dem Blechkasten verbunden wurde, indem die Überwurfmutter auf das Gewinde des Rohres R_1 der Fig. 3 geschraubt wurde. Von P, bzw. P' wurde der Stickstoff, wie es die Fig. 4 zeigt, in den Pulverisierapparat eingeleitet, so daß er dann durch das Rohr R_1 der Fig. 3 und das Messingrohr des Kastens in diesen und von dort ins Freie strömte.

Das Porzellanrohr wurde von seinem unteren Ende an in dem Kasten, also unter Stickstoff, zertrümmert, wobei das offene Ende im Kasten blieb und die NaCl-Kristalle durch das Messingrohr in dem Boden des Kastens in den Pulverisierapparat hineingebracht wurden. Es wurde darauf geachtet, daß möglichst wenig Rohrmaterial mit hineinkam. Wenn man die Größe dieser NaCl-Kristalle berücksichtigt, so ersieht man, daß der Einfluß der Luft auf das Natriumchlorid infolge dieser Arbeitsweise nur sehr gering sein konnte.

Die Pulverisiervorrichtung der Fig. 3 bestand aus den beiden Messingrohren A und B von etwa 7 cm Durchmesser, die ineinandergeschoben wurden, bis das Rohr mit dem aufgelöteten Ring C gegen den Rand des Rohres B anschlug. Die Fuge wurde mit Lot ausgefüllt; die beiden Rohre A und B wurden durch eine Ringklammer D zusammengehalten, indem die beiden halbkreisförmigen Teile der Klammer durch Flügelmuttern aneinandergepreßt wurden. Das Rohr B, das oben durch den Deckel E verschlossen war, enthielt das Mahlwerk F einer Kaffeemühle, das auf einem Ring G befestigt war, der genau in das Rohr B hineinpaßte und bis zu einem Anschlag H hineingeschoben werden konnte. Die Achse J wurde dabei durch ein enganschließendes Rohr K geführt, so daß dann die Kurbel L angeschraubt wurde. Mittels einer Stellvorrichtung M konnte das Mahlwerk auf verschieden feines Pulver eingestellt werden. Seitlich war in das Rohr B ein Rohr N von 5 cm Durchmesser hineingelötet, um den Raum über dem Mahlwerk zu vergrößern und zugleich zu ermöglichen, das zu grobe Pulver, das nicht durch das Sieb O hindurchgefallen war, durch das Rohr P nach Öffnen des Hahnes Q zurückzubefördern. R_1 und R_2 und ebenso R_3 und R_4 waren einander gegenüberliegende Fenster, die durch Zelluloidplättchen, die durch Kappen an die eingelöteten Messingrohre angepreßt wurden, verschlossen wurden, und dazu dienten, die Herstellung des Pulvers verfolgen zu können. Wie schon erwähnt worden ist, wurde der

Pulverisierapparat an der Stelle R_1 mit Hilfe einer Überwurfmutter an den Blechkasten angeschlossen.

In dem Rohr A, das unten durch Anlöten des Deckels S verschlossen wurde, befanden sich die beiden Siebe O und T mit Maschenzahlen von 800 und 10000 auf 1 qcm. R_5 und R_6 sind Fenster zu demselben Zweck wie R_1 und R_2. Die Stickstoffzuleitung erfolgte durch die 3 Messingrohre X, wie man es besser in der Fig. 4 erkennt, wo der Apparat in der zweiten Seitenansicht gezeichnet ist. Um nun zu verhindern, daß das NaCl-Pulver in den Druckschlauch a, durch den der Stickstoff zugeleitet wurde, gelangte, befanden sich in den in den Apparat eingelöteten Röhrchen X engere Röhren b, die unten durch ein feines aufgelötetes Sieb verschlossen waren, während sie oben etwas erweitert waren, so daß sie auf den äußeren Röhren auflagen und so dicht abschlossen. Diesen Stickstoffzuführungen gegenüber befanden sich, wie die Fig. 4 weiter zeigt und aus der auch die Arbeitsweisee ersichtlich ist, zwei Messingrohre c und d mit den Hähnen e und f; die beiden Rohre waren, falls die Pulverisiervorrichtung an den Blechkasten angeschlossen war, noch mit Kappen zugeschraubt. Schwierigkeiten bereitete das Hineinschaffen des Versuchspulvers in das Adsorptionsgefäß g. Aus leicht erklärlichen Gründen konnte kein Gummischlauch gebraucht werden, Tombakschlauch erwies sich nicht als beweglich genug. Schließlich wurde das Ziel so erreicht, daß 6—7 cm lange, dickwandige Messingrohre an einem Ende ausgebuchtet und am anderen Ende zugespitzt wurden, so daß die Enden ineinander paßten und, falls darüber ein Stück Druckschlauch gezogen wurde, sich wie in einem Kugelgelenk bewegten. Damit sich nicht die Enden der Röhrchen voneinander entfernten, wurde der Druckschlauch mit Drahtschlingen an die Röhrchen angepreßt.

Waren die NaCl-Kristalle aus dem Porzellanrohr in den Pulverisierapparat hineingebracht, so wurde die Überwurfmutter an der Stelle R_1 der Fig. 3 gelöst und die Öffnung durch Zelluloidplättchen und Kappe verschlossen, so daß der Stickstoff nur durch den Raum zwischen der Achse J und dem Messingrohr K entweichen konnte. Da jedoch dieser Zwischenraum eng war, so herrschte in dem Pulverisierapparat ein größerer Druck wie außen, von dem man sich durch das Auspuffen überzeugen konnte, falls man irgendeine Kappe losdrehte. Der

Apparat wurde 2 m in die Höhe gebracht, worauf der Schlauch aus den Messingröhrchen, die eine solche Lage hatten, daß das erweiterte Ende als Trichter nach oben, das zugespitzte nach unten zeigte, damit das Pulver leichter herunterfiel und mit dem Druckschlauch nicht in Berührung kam, mittels der Überwurfmutter *h* an dem Rohre *c* befestigt wurde. Auf das letzte Messingrohr *i* war ein weites Messingrohr *k* gelötet, das auf den Gummistopfen *l*, der zugleich für die Quecksilberdichtung des Schliffs (Fig. 6) bestimmt war, paßte und seitlich ein Rohr *m* trug, um Stickstoff einzuleiten. Bevor das Adsorptionsgefäß angesetzt wurde, wurde nach Öffnen des Hahnes *e* die Luft durch Stickstoff aus dem Rohrschlauch verdrängt und ebenso durch das Rohr *m* Stickstoff eingeleitet. Nachdem mit Hilfe eines Glasrohres das Adsorptionsgefäß mit Stickstoff gefüllt war, wurde es an das Messingrohr *k* mittels des Gummistopfens *l* angeschlossen. Das Adsorptionsgefäß *g*, das Messingrohr *k* und der Rohrschlauch, in dem in der Nähe des Rohres *k* ein längeres Messingrohr *n* eingefügt war, wurden durch Klammern festgehalten.

Wie nun die Herstellung des NaCl-Pulvers und die Füllung des Adsorptionsgefäßes vor sich geht, ist jetzt aus den Figg. 3 und 4 leicht ersichtlich. Es empfiehlt sich, das Rohr *c* und die Bohrung des Hahnes *e* möglichst groß zu wählen, um das Pulver leicht in das Gefäß *g* zu bringen. Ferner ist es vorteilhaft, dickwandige Messingrohre *A* und *B* zu verwenden, da man an das Rohr *A* klopfen muß, um das Pulver zum Fallen zu bringen und aus demselben Grunde die beiden Rohre wie auch den Deckel *S* durch Gewinde miteinander zu verbinden. Zum Schlusse mögen zwei weitere Verbesserungen, die sich beim Herstellen des Pulvers ergaben, angeführt werden. Eine Vereinfachung der Apparatur läßt sich so erreichen, daß man das Rohr *N* mit dem Rohr *P* und dem Hahn *Q* der Fig. 3 fortläßt und statt dessen die Achse *J* länger macht, so daß, falls man sie tiefer hinunter läßt, durch Umkehren des Apparates das für das Sieb *O* zu grobe Pulver durch die so entstandene Öffnung im Mahlwerk zurückbefördert wird. Die zweite Änderung verfolgt den Zweck, daß das durch das feine Sieb *T* gefallene Pulver nicht wieder in den Raum zwischen den Sieben *T* und *O* zurückgelangt, da der Apparat, um das Pulver in das Adsorptionsgefäß zu bringen, hin- und herbewegt werden muß. Eine Lösung ist in Fig. 5, die nur den unteren Teil der Apparatur zeigt, der dem Rohre *A* entspricht, angegeben. Das für die Versuche zu feine Pulver wird in dem Raume unter dem Hahn *f* gesammelt.

War das Adsorptionsgefäß mit dem NaCl-Pulver gefüllt, so wurde das Ansatzrohr zwischen Schliff und dem weiteren Rohr des Adsorptionsgefäßes mit einem Glasrohr durch Stickstoff ausgeblasen, der Glasstab (vgl. nächsten Abschnitt) hineingesetzt, das Adsorptionsgefäß verschlossen, gewogen, an die Versuchsapparatur (vgl. nächsten Abschnitt) angesetzt und sofort evakuiert.

IV. Apparatur für die Adsorptionsversuche

1. Beschreibung der Versuchsapparatur

Die Versuchsapparatur, der die volumenometrische Methode zugrunde lag, ist in Fig. 6 gezeichnet. Die Gesichtspunkte, die bei der Konstruktion zu beachten sind, sind in der Arbeit I beschrieben. Die in dieser Abhandlung benutzte Apparatur war ein weiterer Ausbau des in der oben erwähnten Arbeit veröffentlichten Apparates. Er besteht in der Hauptsache aus dem Adsorptionsgefäß *A* und der Meßvorrichtung *B*. Wie aus der Methode zur Herstellung des Versuchspulvers hervorgeht, mußte das Rohr r_4 des Adsorptionsgefäßes zwischen dem Schliff *s* und dem weiteren Rohr *A* einen Durchmesser von 10 mm haben, um das Adsorptionsgefäß mit Pulver zu füllen. Da dieses Rohr wegen des Erhitzens des Pulvers nicht mit ihm gefüllt werden durfte, hätte es den toten Raum außerhalb des Versuchspulvers beträchtlich vergrößert und so die zu messende Druckdifferenz herabgesetzt. Deshalb wurde das Rohr r_4 durch einen passenden Glasstab ausgefüllt, indem er in dem Rohre r_4 durch zwei Glasansätze an seinem oberen Ende, die auf dem oberen Rande des Schliffes s_1 auflagen, gehalten wurde. Ebenso wurde der Raum über dem Schliffe s_1 durch ein durch Schleifen passend gemachtes Glasstück ausgefüllt.

Die Meßvorrichtung *B* setzte sich aus dem Meßrohr r_1, dem Rohre *R*, das eine Länge von 15 cm bei einem Durchmesser von 22 mm hatte und als Zusatzvolumen diente, und dem Meßrohr r_2 zusammen. Die beiden Rohre r_1 und *R* sind, wie aus der Zeichnung ersichtlich ist, an r_2, bzw. seine Verlängerung r_3 angesetzt, um die Möglichkeit, daß durch das Heben des Quecksilberverschlusses *Hg* Luft in das Meßrohr r_1 gelangte, möglichst gering zu machen. Die Rohre r_1 und r_2

hatten einen gleichen Durchmesser[1]) von etwa 10 mm und waren als zylindrisch ausgesucht. An das Rohr r_2 war nach unten hin ein 1 m langes, starkwandiges Rohr r_3 angeschmolzen; der Grund hierfür wird in dem nächsten Abschnitt bei der Beschreibung des Gangs eines Reversibilitätsversuchs hervorgehen. Oben konnte das Rohr r_2 durch den Hahn h_1 abgeschlossen werden und war durch eine Vakuumleitung mit der Vorpumpe verbunden.

An das Rohr r_1 war das Kapillarrohr k_1 angeschmolzen, das sich zu den kapillaren Quecksilberhähnen h_2 und h_3 gabelte. Durch den Hahn h_2 konnte das Meßrohr r_1 von dem Adsorptionsgefäß A abgeschlossen werden, das aus Supremaxglas bestand und durch den Schliff s_1 an das Kapillarrohr k_2 angesetzt wurde. Die Quecksilberdichtung des Schliffes s_1 bestand aus einem Gummistopfen, der auf dem Ansatzrohr r_4 des eigentlichen Adsorptionsgefäßes saß und auf dem ein Glasrohr, in das Quecksilber hineinkam, gesetzt wurde.

An den Hahn h_3 schloß sich der Schliff s_2 an, der ebenso wie der Schliff s_1 mit Quecksilber abgedichtet war. Wie die Figur zeigt, war die Apparatur über eine Spirale a mit weiter Glasrohröffnung über den Quecksilberhahn h_4 mit der Diffusionspumpe, über den Hahn h_5 mit dem Mc Leod und über den Hahn h_6 mit der Gasentwicklungsapparatur verbunden. Zwischen dem Hahn h_6 und h_7, der das eigentliche Gasometer abschloß und das aus einer 1½ Liter fassenden Kochflasche bestand, zweigte die Leitung über den Hahn h_8, den Schliff s_3 und den Hahn h_9 zu dem Rohr r_5 ab, das mit Wasser und anderen Flüssigkeiten gefüllt werden konnte. Vom Gasometer aus führte eine Gasleitung zur Entgasungsapparatur. Hier wurden die Verbindungen ebenso wie zum Mc Leod durch Bleirohre hergestellt, die in ihrer ganzen Länge außen mit Siegellack umgeben waren, um so sicher dicht zu halten.

Um die Temperatur konstant zu halten, wurde mit geringen Änderungen dieselbe Anordnung getroffen, wie sie in der Arbeit I beschrieben und auch aus der Fig. 6 ersichtlich ist. Hier wurde über das Kapillarrohr k_2 ein 2½ cm weiter Schlauch gezogen. Er wurde durch Emporsaugen des Wassers mittels des Schlauches b, der in den anderen Schlauch mit Klebwachs eingekittet war und die Klemme c verschlossen

---

[1]) In der Fig. 6 hätten die Rohre r_1 und r_2 gleich dick gezeichnet werden müssen.

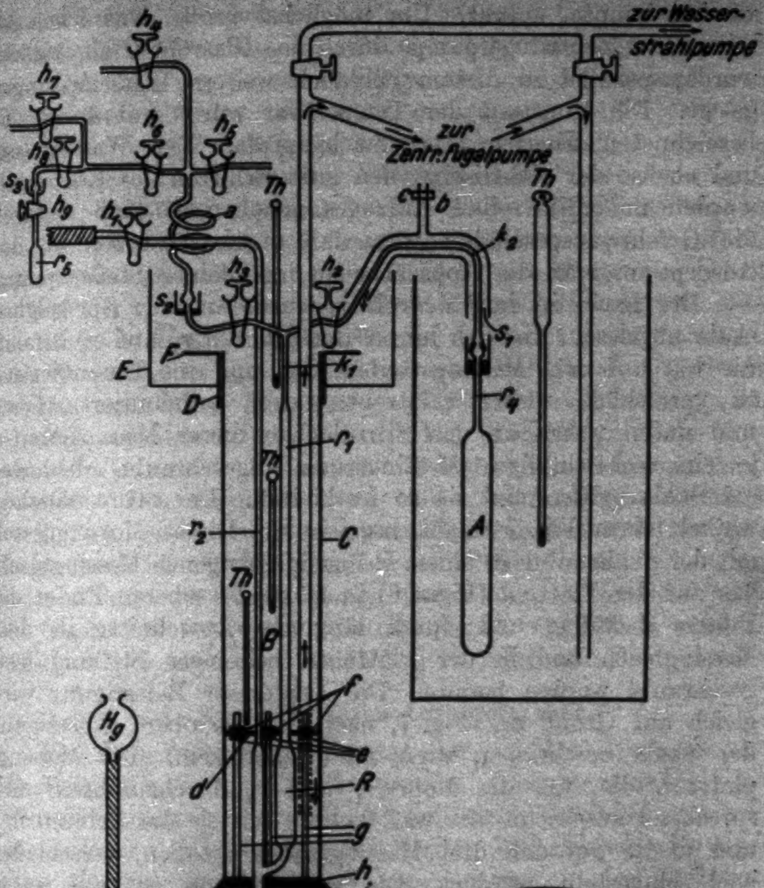

zur Wasserstrahlpumpe
zur Zentr. fugalpumpe
h_8
h_7
h_6
h_5
h_8
s_3
h_9
h_4
r_5
a
Th
c
b
k_2
h_3
h_2
s_2
s_1
E
F
D
k_1
r_4
r_1
Th
r_2
C
A
Th
B
f
e
d
R
g
h
i
r_3
Hg

Fig. 6

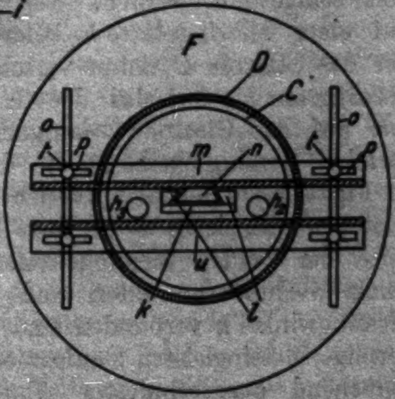

F
D
C
o
r
R
m
n
r
o
p
h_1
h_2
u
k
l

Fig. 7

werden konnte, gefüllt. Um möglichst große Wassermengen mittels der Zentrifugalpumpe durch das Glasrohr C zu treiben, wurden parallel zu diesem Schlauch weitere Wasserleitungen gelegt. Die Konstanz der Temperatur wurde mit 4 mit Th bezeichneten Thermometern nachgeprüft. Der Wasserkessel und ebenso der elektrische Ofen zum Erhitzen des Kochsalzes wurden mit Hilfe eines Aufzuges gehoben, so daß dadurch die Gefahr ausgeschaltet war, daß durch Anstoßen an das Adsorptionsgefäß die Apparatur an irgendeiner Stelle sprang.

Der Druck in dem Meßrohr r_1 wurde an einer Spiegelglasskala abgelesen, die sich hinter den Rohren r_1 und r_2 befand. Sie war auf zwei Messingstreifen, die, um eine Durchbiegung zu vermeiden, weiter verstrebt waren, aufmontiert. Oben und unten waren an den Stirnflächen dieser Messingstreifen je ein rechtwinkliges Messingstück angeschraubt, die über die Skala griffen und sie so festhielten. Der obere Messingwinkel ist in Fig. 7 mit k bezeichnet. Dieses Messinggestell mit der Skala ruhte in einem U-förmig gebogenen Messingblech, das auf der Platte d (Figur 6) in Höhe des oberen Endes des Rohres R auflag und durch längliche Ausschnitte in dem Messingblech und in der Platte in beliebiger Stellung festgeschraubt werden konnte. Die Art dieser Befestigung wird gleich auf Grund der Fig. 7, nach der die obere Befestigung der Skala beschrieben wird, zu ersehen sein. Die Messingplatte d, die, um die Rohre r_1 und r_2 durchzuführen, entsprechend ausgeschnitten war, konnte mittels der Schrauben e und f, die auf den drei Messingstäben g saßen, verschieden hoch eingestellt werden. Die zylindrischen Stäbe g waren auf einer Messingplatte h befestigt, die auf den Korken i, der das Glasrohr C unten verschloß, aufgeschraubt war. Das Messingrohr D, auf das der Trichter E aufgelötet war und das auf das Glasrohr C aufgekittet wurde, trug eine ringförmige Messingscheibe F, die den Zweck hatte, mittels der in Fig. 7 beschriebenen Vorrichtung die Skala senkrecht einzustellen und sie in dieser Lage festzuhalten. Auf die Hinterseite der beiden Messingstreifen, die ein Durchbiegen der Skala verhindern sollten und die durch den rechteckigen Messingwinkel k verbunden sind, sind zwei schwalbenschwanzförmige Messingleisten l aufgenietet. In diese paßte eine entsprechend ausgeschnittene Platte n, die auf einem rechtwinkligen Messingstück m saß, das von oben in die Führungsleisten *l* hineingeschoben werden konnte, bis es auf der Messingplatte *F* auflag. In die Scheibe *F* und den Messingwinkel *m* sind, wie es aus der Figur zu ersehen ist, senkrecht zueinander stehende Ausschnitte *o* und *p* gemeißelt, so daß es möglich ist, die Skala senkrecht einzustellen und sie dann durch die Schrauben *t* festzuhalten. Die Ablesungen ergaben, falls die Apparatur luftleer war, nach Anbringen der Temperaturkorrektion denselben Druck wie das Institutsbarometer. Ebenso konnte das Meßrohr r_1 mittels eines genau so auf der Platte *F* angebrachten Messingwinkels, an dem die Hähne h_2 und h_3 befestigt waren, senkrecht gestellt werden. Die Konstruktion der Apparatur war deshalb so ausgeführt worden, um beim Zerspringen eines Rohres den Apparat schnell abmontieren zu können. Die etwa $2^1/_2$ m hohe Apparatur war mittels Klammern auf hohen Mannesmannröhren befestigt. Das Kapillarrohr k_2 und das Adsorptionsgefäß *A* wurden von einem Brett getragen, das zwischen zwei Mannesmannröhren leicht auswechselbar angebracht war. Von einer Beschreibung der Befestigung, durch die es möglich war, das Glasrohr *C* senkrecht zu stellen, muß abgesehen werden, um die Fig. 6 nicht unübersichtlich zu machen.

2. Auskalibrieren der Apparatur

Vor dem Zusammenschmelzen der einzelnen Teile wurde das Meßrohr r_1 durch Quecksilber bei einer Temperatur von 18° mit äußerster Sorgfalt auskalibriert, nachdem vorher auf das Rohr r_1 Marken eingeätzt waren. Mit Hilfe des Boyleschen Gesetzes wurde das Volumen zwischen der höchsten Marke und den Hähnen h_2 und h_3 aus einer großen Reihe von Messungen bestimmt. Für das Auskalibrieren des Adsorptionsgefäßes *A* konnte das Boylesche Gesetz nicht angewandt werden, da das Volumen des Adsorptionsgefäßes im Verhältnis zu dem des Meßrohres zu groß war. Hier wurde so verfahren, daß das Versuchsgefäß beinahe vollständig mit einer ausgewogenen Quecksilbermenge gefüllt und dann der übrigbleibende Raum durch das Boylesche Gesetz gemessen wurde. Um das Quecksilber zu entgasen und die Luftblasen, die an der Glaswand saßen, zu entfernen, wurde die Apparatur evakuiert und das Quecksilber erwärmt. Da es jedoch schwer war, die Luftblasen im unteren Teil des Gefäßes, die immerhin unter einem Quecksilberdruck von 200—250 mm standen, zu beseitigen, wurde das Quecksilber in 3—4 Portionen hineingebracht; nach jeder Füllung wurde das Adsorptionsgefäß an die Apparatur gesetzt und das Quecksilber entgast, wobei es gleichzeitig erwärmt wurde. Bei der nächsten Füllung wurde darauf geachtet, daß dieses Quecksilber sich mit dem schon vorhandenen möglichst wenig durchmischte. Weiter wurde das Volumen zwischen den Hähnen h_3, h_4, h_5 und h_6 und ebenso das Volumen des Mc Leod bestimmt, im letzteren Falle unter Zuhilfenahme des Volumens des Adsorptionsgefäßes. Eine Nachprüfung bzw. eine zweite Methode zur Bestimmung des Volumens des Adsorptionsgefäßes wird bei der Besprechung der Blindversuche angegeben werden.

3. Gang eines Versuches

Die Apparatur wurde evakuiert, der Hahn h_2 geschlossen, eine gewünschte Gasmenge in das Meßrohr r_1 hineingeleitet und darauf der Hahn h_3 zugedreht. Um die Meßgenauigkeit zu steigern, wurde die eingeleitete Gasmenge durch Heben der Quecksilberbirne *Hg* bei drei verschiedenen Volumen und somit drei verschiedenen Drucken bestimmt und aus diesen drei Messungen der Mittelwert gebildet. Sodann wurde der Hahn h_2 geöffnet und gewartet, daß sich wieder Temperaturgleichgewicht einstellte. Die Adsorption konnte bei wachsendem Druck gemessen werden, indem das Volumen im Meßrohr r_1 durch Heben des Quecksilberverschlusses *Hg* verkleinert wurde. Da bei den Kochsalzversuchen der tote Raum groß war — bei etwa 150 ccm Kochsalz betrug das tote Volumen zwischen den Pulverkörnern 90—100 ccm, so daß Einflüsse durch Kapillarräume nicht zu befürchten waren — unterschieden sich diese Druckwerte und somit die adsorbierten Mengen, die als Differenz der zugeführten und der nach der Adsorption noch vorhandenen Gasmengen bestimmt wurden, nicht stark voneinander, so daß die Lage der Adsorptionsisothermen sich genauer zeichnen ließ.

Die Reversibilitätsversuche wurden so ausgeführt, daß der Quecksilberverschluß *Hg* so tief gestellt wurde, daß Druck und Volumen noch abgelesen werden konnten. Sodann wurde der Hahn h_2 geschlossen, die Gasmenge dreimal bestimmt und das Rohr r_1 evakuiert. Nach Schließen des Hahnes h_3 und Öffnen von h_2 wurde weiter genau so verfahren. Da aber mit Abnahme des Druckes auch das zur Verfügung stehende Volumen im Meßrohr r_1, das die Menge des fortzunehmenden Gases faßte, immer kleiner wurde, so wurde der Versuch weiter durchgeführt, daß der Hahn h_1 des Manometerrohres r_2 geschlossen, die Vorvakuumpumpe in Betrieb gesetzt und durch langsames Öffnen des Hahnes h_1 das Quecksilber im Manometerrohr r_2 steigen gelassen wurde, worauf nach Evakuieren des Rohres r_2 der Hahn h_1 zugedreht wurde. Der Quecksilberverschluß *Hg* wurde nun so tief gestellt, daß der Quecksilbermeniskus etwas über der Abzweigstelle der Rohre *R* und r_3 stand, so daß nun r_1 und *R* mit Gas gefüllt waren. Wie jetzt ersichtlich ist, hatte das Rohr r_3 den Zweck, zu verhüten, daß Luft eindrang, da das Ende des Rohres tiefer lag als die Quecksilberbirne, was zu befürchten gewesen wäre, wenn an die Stelle des Glasrohres ein Druckschlauch getreten wäre. Der Hahn h_2 wurde geschlossen, die Quecksilberbirne *Hg* gehoben, Luft in das Manometerrohr r_2 eingelassen, die Gasmenge in r_1 festgestellt und dann abgepumpt, so daß nach Schließen des Hahnes h_3 und Öffnen von h_2 bei einem bedeutend tieferen Druck gemessen werden konnte. So war es leicht möglich, bis zu Drucken von 2 mm zu kommen. Wurde nun, wie gleich berichtet wird, noch das Volumen des McLeods zugenommen, so konnte man die Reversibilität bis zu einem beliebig geringen Druck prüfen, was bei einigen Versuchen durchgeführt wurde.

Diese Anordnung, die zur Ausführung der Reversibilitätsversuche getroffen war, diente zu zwei weiteren Zwecken. War im Gasometer der Gasdruck gering, so daß es unmöglich war, genügend große Gasmengen in das Meßrohr r_1 hineinzubekommen, so mußte, wie es in der Arbeit I geschah, Quecksilber in das Gasometer hineingedrückt werden. Bei dieser Durchführung der Apparatur erübrigte es sich, weil hier nach derselben Methode wie aus dem Adsorptionsgefäße auch aus dem Gasometer das Gas in das Meßrohr gebracht werden konnte. Die dritte Anwendung wurde bei der Durchführung der Adsorptionsversuche mit Wasserdampf gemacht; über diese Methode wird zweckmäßig bei der Wiedergabe der H_2O-Versuche berichtet.

Außer zu dem Zwecke, die Höhe des Vakuums festzustellen, diente der McLeod dazu, um Adsorptions- und Reversibilitätsversuche bei geringen Drucken auszuführen. Das Meßvolumen war durch eine Marke im Meßrohre r_1 und die Hähne h_3, h_4 und h_8 gegeben. Obwohl der Druck mit großer Genauigkeit beobachtet werden konnte, kamen bei der Höhe der Apparatur beträchtliche Temperaturunterschiede in Frage. Dieser Einfluß wurde dadurch zu vermindern gesucht, daß die Temperatur an vier Stellen gemessen und daraus bei Berücksichtigung der Größe der Volumina eine entsprechende Temperatur in Rechnung gesetzt wurde. Die Messungen bei diesen geringen Drucken waren langwierig, da längere Zeit gewartet werden mußte, bis sich infolge der Kapillarröhren der Druck ausgeglichen hatte.

4. Adsorptionsgefäß

Da in der Arbeit I die Beobachtung gemacht wurde, daß das Adsorptionsgefäß beim Erhitzen, falls es luftleer war, von der Außenluft etwas zusammengepreßt wurde, sich nach langem Erhitzen aber ein Endvolumen einstellte, wurde das Gefäß auf 650° erhitzt, dabei gleichzeitig entgast und auf Dichtigkeit geprüft. Dabei wurde von einer Oberfläche von etwa 65 qcm eine Gasmenge von 1,5 ccm von 0° und 760 mm Druck abgegeben.

V. Darstellung der Gase

Die Apparatur zur Entwicklung der Gase war dieselbe wie in der Arbeit I, nur daß, wie schon berichtet wurde, die Quecksilberbirne des Gasometers fortfiel. Hervorgehoben soll noch werden, daß bei der Darstellung sämtlicher Gase kein Druckschlauch gebraucht wurde, sondern daß die Verbindungen durch Schliffe, bei dem Verbrennungsrohr durch Bleirohre, die ebenfalls mit Siegellack gedichtet waren, bestanden. Vor jeder Entwicklung wurde die Apparatur auf Dichtigkeit geprüft und mit den zu entwickelnden Gasen gut durchspült, worauf dann das Gasometer gefüllt wurde. Die Trocknung wurde bei sämtlichen Gasen mit P_2O_5 vorgenommen.

Die Gase wurden nach Moser, „Reindarstellung von Gasen“, gewonnen und gereinigt, so daß hier kurze Angaben genügen, welche der dort angegebenen Methoden verwandt wurde. Stickstoff wurde aus Natriumnitrit und Ammoniumsulfat, Wasserstoff durch Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf Aluminium, Kohlendioxyd durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Natriumbikarbonatlösung, Kohlenoxyd durch Eintragen von Ameisensäure in konzentrierte

Schwefelsäure, Sauerstoff durch Erhitzen von Kaliumpermanganatkristallen, Stickoxyd durch Reduktion von Kaliumnitritlösung mit Jodwasserstoffsäure, Stickstoffoxydul durch Erhitzen eines Gemisches von Natron-Kalisalpeter mit Ammonsulfat, Schwefeldioxyd durch Erwärmen von Kupfer mit konzentrierter Schwefelsäure, Methan durch Einwirkung von Chlormethyl, Äthan durch Einwirkung von Jodäthyl und Propan durch Einwirkung von n-Propyljodid auf Natriumamid, gelöst in flüssigem Ammoniak, gewonnen. Bemerkt mag noch werden, daß auch bei der Darstellung der Kohlenwasserstoffe die gesamte Apparatur vorher entgast wurde. Ebenso wurden, nachdem das Ammoniak, das aus Ammoniumchlorid und Kalziumchlorid bzw. Kaliumhydroxyd gewonnen wurde, verflüssigt war, die nicht kondensierten Fremdgase entfernt, ehe Chlormethyl, das aus Kaliumchlorid und Dimethylsulfat gewonnen wurde, nach dem Trocknen durch Chlorkalzium direkt in das in flüssigem Ammoniak gelöste Natriumamid geleitet wurde, bzw. das Äthyljodid oder n-Propyljodid hineintropfen gelassen wurde.

VI. Blindversuche

Um das Auskalibrieren der Apparatur nachzuprüfen und um die Meßgenauigkeit festzustellen, wurden sowohl bei geringen Drucken wie auch bei höheren Blindversuch mit Stickstoff, d. h. Versuche, die genau so wie die eigentlichen Versuche ausgeführt wurden, nur daß kein Adsorbens vorhanden war, angestellt. Tab. 2 gibt einen Blindversuch bei geringen Drucken wieder.

Tabelle 2

Blindversuch mit Stickstoff bei geringen Drucken

Nr.	Druck in mm	Neu eingeleitete bzw. entnommene Gasmenge	Gesamte Gasmenge	Festgestellte Gasmenge	Differenz
1	0,0060	–	0,000544	0,000544	–
2	0,0110	0,008413	0,00896	0,00995	– 0,00099
3	0,1126	0,09221	0,10117	0,10228	– 0,00111
4	0,2614	0,13321	0,23438	0,23606	– 0,00168
Reversibilitätsversuch					
1	0,0958	0,15275	0,08163	0,08632	– 0,00469
2	0,0388	0,05277	0,02886	0,03487	– 0,00591

In der ersten Kolonne ist die Nummer der Meßreihe, in der zweiten der Druck in Millimetern Hg, in der dritten die neu eingeleitete bzw. entnommene Gasmenge, in der vierten die gesamte Gasmenge, in der fünften gleichsam die Gasmenge, die nicht adsorbiert worden war und die, da ja kein Adsorbens vorhanden war, mit den Werten der vierten Kolonne übereinstimmen mußte, angegeben. In der sechsten stehen die Differenzen zwischen den Werten der vierten und fünften Kolonne, die die Größe der Versuchsfehler angeben. Wie aus den Differenzen zu ersehen ist, ist ein systematischer Gang vorhanden, selbst bei den Reversibilitätsversuchen wird die Differenz größer. Ein ähnliches Verhalten zeigen drei weitere Blindversuche, nur mit dem Unterschied, daß mit jedem später angestellten Versuch die Differenzen kleiner werden. Deshalb ist der Schluß erlaubt, daß diese Zunahme durch die Gasabgabe der Wände verursacht wird. Wie aus der Tab. 2 zu ersehen ist, ist dieser Einfluß, der sich erst in den Kubikmillimetern geltend macht, gering, so daß eine Adsorption von einigen Promille gemessen werden kann.

Die erste Zeile der Tab. 2 ist auf folgende Weise gewonnen worden. Wurde die Apparatur, nachdem sie auf einen Druck kleiner als 10^{-5} mm evakuiert war, abgeschlossen, so stieg der Druck infolge Gasabgabe der Wände erst schnell, später langsam an, was ebenfalls für die Erklärung spricht, daß der systematische Gang in der Tab. 2 durch die von den Glaswänden abgegebenen Gase hervorgerufen wurde. Deshalb wurde wiederholt Stickstoff in die Apparatur eingeleitet, worauf jedesmal entgast wurde. Beim letzten Einleiten wurde nur bis zu einem Druck von 0,006 mm evakuiert, um den Einfluß der Gasabgabe der Wände gering zu machen. Daß der systematische Gang in den Differenzen trotzdem sich zeigt, erklärt sich so, daß der Blindversuch der Tab. 2 in ungefähr 10 Stunden aufgenommen wurde.

Die Tab. 3 gibt einen Blindversuch bei hohen Drucken wieder, der am Schlusse der Arbeit aufgenommen wurde, um zu zeigen, wie groß die Meßgenauigkeit ist und um darzulegen, daß das Volumen des Adsorptionsgefäßes durch das Erhitzen auf 480° sich nicht geändert hat. Ehe auf die Besprechung des Blindversuchs eingegangen wird, soll erwähnt werden, daß ein entsprechend ausgeführter Versuch am Anfang

Tabelle 8

Blindversuch mit Stickstoff bei hohen Drucken

1	2	3	4	5	6	7	8	9
					Festgestellte Gasmenge			
Nr.	Druck in mm	Messungen in r_1	Eingeleitete Gasmenge	Gesamte Gasmenge	in r_1	im Adsorptionsgefäß	Gesamt	Differenz
1a	105,68	33,681	33,674	33,674	1,280	32,329	33,609	0,065
	107,92	33,669			0,601	33,014	33,615	0,059
	109,22	33,673			0,141	33,411	33,552	0,022
1b	105,83				1,282	32,375	33,657	0,017
	108,12				0,602	33,076	33,678	−0,004
	109,57				0,141	33,519	33,660	0,014
2a	204,51		32,710	66,384	3,823	62,561	66,384	0,000
	208,55	32,841			2,526	63,799	66,325	0,059
	212,98	32,846			1,186	65,155	66,341	0,043
	216,02	32,865			0,278	66,083	66,361	0,023
2b	204,40				3,821	62,529	66,350	0,034
	208,44				2,524	63,765	66,289	0,095
	212,92				1,186	65,136	66,322	0,062
	215,81				0,278	66,019	66,297	0,087
3	297,26	32,396	32,114	98,498	7,501	90,939	98,440	0,058
	303,24	32,385			5,669	92,767	98,436	0,062
	309,47	32,395			3,748	94,673	98,431	0,067
	316				1,761	96,670	98,431	0,067
	320,44				0,412	98,027	98,439	0,059
4	389,54		30,554	129,052	9,829	119,169	128,998	0,054
	397,47	30,967			7,430	121,590	129,020	0,032
	405,54	30,959			4,911	124,060	128,971	0,081
	413,97	30,972			2,306	126,640	128,946	0,106
	419,85				0,540	128,436	128,976	0,076
5	469,49		29,478	158,530	14,906	143,624	158,530	0,000
	478,65				12,078	146,429	158,507	0,023
	488,32	30,015			9,130	149,389	158,519	0,011
	498,23	30,026			6,034	152,419	158,453	0,077
	508,75	30,013			2,834	155,631	158,465	0,065
	515,93				0,664	158,831	158,495	0,035
6a	564,83		35,898	194,428	21,607	172,789	194,396	0,032
	575,69				18,279	176,111	194,390	0,038
	587,1	36,557			14,814	179,600	194,414	0,014
	598,72	36,570			11,216	183,160	194,376	0,052
	611,09	36,560			7,401	186,940	194,341	0,087
	623,9				3,476	190,860	194,336	0,092
	632,53				0,814	193,500	194,314	0,114

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Blindversuch mit Stickstoff bei hohen Drucken

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Nr.	Druck in mm	Messungen in r_1	Eingeleitete Gasmenge	Gesamte Gasmenge	Festgestellte Gasmenge in r_1	i. Adsorptionsgefäß	Gesamt	Differenz
6b	564,81				21,607	172,789	194,396	0,032
	575,62				18,277	176,090	194,367	0,061
	587,18				14,618	179,630	194,446	−0,018
	598,65				11,191	183,140	194,331	0,097
	611,23				7,402	186,980	194,382	0,046
	624,09				3,477	190,910	194,387	0,041
	632,52				0,814	193,499	194, 313	0,115
7	652,26				29,182	199,539	228,721	0,104
	664,82				25,433	203,372	228,805	0,020
	677,37				21,506	207,215	228,721	0,104
	690,83	35,200			17,432	211,363	228,795	0,030
	704,65	35,218	34,397	228,825	13,172	215,560	228,732	0,093
	719,11	35,214			8,709	219,985	228,694	0,131
	729,72				5,506	223,230	228,736	0,089

Reversibilitätsversuch

1	646,24	—	—	228,825	13,172	215,560	228,732	0,093
2	597,3	31,007 31,011 31,032	31,017	197,808	15,072	182,720	197,792	0,016
	568,25				23,945	173,833	197,778	0,030
3	525,03	23,945 23,941 23,945	23,944	173,864	13,248	160,610	173,858	0,006
	505,14				19,324	154,530	173,854	0,010
4	476	19,324 19,316 19,323	19,321	154,553	8,898	145,620	154,518	0,035
	457,91				14,539	140,080	154,619	–00,66
5	375,16	35,217 35,220 35,213	35,217	119,326	4,544	114,768	119,312	00,14
	360,37				9,093	110,240	119,333	–00,07

der Arbeit zeigte, daß das Volumen des Adsorptionsgefäßes richtig bestimmt war, da die Differenzen willkürlich um 0 schwankten.

Die Bezeichnung der Kolonnen 1, 2, 4, 5, 8 und 9 in Tab. 3 ist dieselbe wie die der Kolonnen 1—6 der Tab. 2; über die Kolonnen 3, 6 und 7 wird gleich die Rede sein. Die Differenzen in der letzten Kolonne zeigen einen systematischen Gang und weisen darauf hin, daß das Volumen des Adsorptionsgefäßes etwas größer ist. Trägt man diese Differenzen als Ordinaten, die Drucke als Abszissen auf Koordinatenpapier ein und zieht durch diese Punkte eine Gerade, so gibt die Ordinate dieser Geraden bei 760 mm Druck die Größe an, um die das Volumen falsch bestimmt ist. Um diesen Wert hätte das Volumen des Adsorptionsgefäßes korrigiert werden müssen, falls dieser Blindversuch zu Anfang der Messungen angestellt worden wäre. Hierauf kann man eine Methode gründen, um große Volumina zu bestimmen, falls die Ausmessung nur mit kleinen erfolgen kann. Man rechnet einen Blindversuch mit einem angenäherten Volumen durch, trägt die Differenzen zwischen den eingeleiteten und festgestellten Gasmengen gegen den Druck graphisch dar, legt durch diese Punkte eine Gerade und liest die anzubringende Korrektion ab. Der systematische Gang in dem Blindversuch der Tab. 3 erklärt sich so, daß nach den Kochsalzversuchen die Apparatur gereinigt und die Hähne neu gefettet wurden, so daß sich das Volumen durch das Fetten etwas geändert haben kann; eine Kontraktion des Gefäßes hätte eine entgegengesetzte Korrektur bedingt. Die Kolonne 9 zeigt zugleich, mit welcher Genauigkeit sich das Volumen des Adsorptionsgefäßes bestimmen läßt.

In Kolonne 3 sind die drei Messungen zur Bestimmung der eingeleiteten Gasmenge angegeben; die Werte stimmen gut überein und sind zugleich ein Beweis dafür, daß das Volumen des Meßrohres r_1 gut auskalibriert ist, da das Boylesche Gesetz erfüllt ist. Um die eingeleitete Gasmenge zu erhalten, muß man von dem Mittelwert dieser drei Messungen die Gasmenge abziehen; die beim Hinüberdrücken des Gases in das Adsorptionsgefäß im Kapillarrohr k_1 verblieben ist. Nun zeigt die Tabelle, daß diese abzuziehende Größe genau bestimmt werden kann, was auf folgende Weise festgestellt worden ist. Wie schon beschrieben worden ist, führt man die Messungen so durch, daß man durch Heben der Quecksilberbirne *Hg* die Quecksilberkuppe im Meßrohr r_1 auf bestimmte Marken einstellt und den dazugehörenden Druck abliest. Ist die Quecksilberkuppe auf die höchste Marke im Meßrohr gebracht worden, so kann man die Messungen bei denselben Volumeneinstellungen noch einmal durchführen, wenn man die Quecksilberbirne *Hg* wieder senkt, wobei zugleich die Differenzen in den beiden Beobachtungsreihen ein Maß für die Meßgenauigkeit sind. Wie aus Tab. 8 ersichtlich ist, ist dies bei den Versuchen 1, 2 und 6 durchgeführt worden. In der Kolonne 6 ist die im Meßrohr befindliche, in der Kolonne 7 die im Adsorptionsgefäß befindliche nicht adsorbierte Gasmenge angegeben. Die letzten Zahlen in jeder Meßreihe in der Kolonne 6 geben die Gasmenge an, die im Kapillarrohr verblieben ist und die, wie die Wiederholung in den Meßreihen 1, 2 und 6 zeigt, genau bestimmbar ist, da die Zahlen 0,141, 0,278 und 0,814 bei Wiederholung der Messung reproduzierbar sind. Nach diesen Ausführungen kann die eingeleitete Gasmenge genau bestimmt werden, so daß die Abweichungen entsprechender Messungen in den Beobachtungsreihen 1, 2 und 6 ein Maß für die Meßgenauigkeit sind. Die größte Abweichung beträgt in der 1. Meßreihe 0,068 ccm. Wie die folgenden Ausführungen zeigen werden, ist die Meßgenauigkeit bei den eigentlichen Adsorptionsversuchen größer.

Nach dem Blindversuch der Tab. 8 kann man für die Bestimmung der Meßgenauigkeit noch einen zweiten Weg einschlagen. Hat man den Blindversuch mit dem richtigen Volumen, das sich nach den Ausführungen in diesem Abschnitt gut bestimmen läßt, durchgerechnet, so werden die Differenzen regellos über und unter der Abszissenachse liegen, so daß die Meßgenauigkeit durch $v_e - v_f$ gegeben ist, wobei v_e die eingeleitete, v_f die festgestellte Gasmenge ist. Bei einem Fehler in der Druckablesung wird der Unterschied zwischen v_e, das genau bestimmbar ist, und v_f um so größer sein, je größer das Volumen des Adsorptionsgefäßes ist. Da aber das Volumen des leeren Adsorptionsgefäßes etwa $2^1/_2$ mal so groß ist wie der tote Raum, falls das Adsorptionsgefäß mit NaCl gefüllt ist, so ist bei den eigentlichen Adsorptionsversuchen auch die Meßgenauigkeit $2^1/_2$ mal so groß wie sie in der Kolonne 9 des Blindversuchs zum Ausdruck kommt.

VII. Bestimmung des spezifischen Gewichts des Versuchspulvers

Ebenso wie eine exakte Bestimmung des Volumens des Adsorptionsgefäßes war eine sorgfältige Messung des spezifischen Gewichts des NaCl erforderlich, da bei einer Kochsalzmenge von 320,7297 g — wie diese Wägung wurden auch alle übrigen auf den luftleeren Raum reduziert — eine mangelhafte Bestimmung einen ansehnlichen Fehler in dem toten Volumen zur Folge hat. Es kam die Pyknometermethode zur Anwendung. Im Interesse der Genauigkeit wurden Toluol, Xylol und Petroleum als Füllflüssigkeiten benutzt und verschiedene Pyknometer angewandt, um systematische Fehler zu vermeiden. Die Wägungen mit Wasser bzw. den Füllflüssigkeiten wurden vorgenommen, nachdem die gefüllten Pyknometer in einem Wasserbade auf eine Temperatur von 18° eingestellt waren. Da die Zimmertemperatur einige Grad unter 18° gehalten wurde, so zog sich die Flüssigkeit in die Kapillare hinein und verhinderte ein zu starkes Verdunsten. Daß dadurch bei den leichtflüchtigen Flüssigkeiten keine Fehler entstanden sind, geht daraus hervor, daß bei den Messungen vor Beginn der Adsorptionsversuche für das spezifische Gewicht von Toluol 0,8648, von Xylol 0,8609 und von Petroleum 0,81345 gefunden wurde, während nach Beendigung dieser Arbeit mit drei anderen Pyknometern das spezifische Gewicht von Toluol 0,86485, von Xylol 0,86096 und von Petroleum 0,81347 betrug.

Da es sich bei der Zertrümmerung des Porzellanrohres nicht ganz vermeiden ließ, daß einige Splitter des Porzellanrohres mit den NaCl-Kristallen in den Pulverisierapparat hineinkamen, wurde bei der spezifischen Gewichtsbestimmung dasselbe NaCl-Pulver benutzt, wie es in das Adsorptionsgefäß hineingefüllt wurde; nach Beendigung der Arbeit wurden einige Bestimmungen mit dem NaCl-Pulver aus dem Adsorptionsgefäße selbst gemacht.

Zur Feststellung des spezifischen Gewichts wurde das NaCl-Pulver in einer Porzellanschale erhitzt, im Exsikkator erkalten gelassen, dann in das Pyknometer hineingefüllt und gewogen. Darauf wurde so viel Füllflüssigkeit über das NaCl geschichtet, daß es gerade bedeckt war. Das Pyknometer wurde mit einer Wasserstrahlpumpe unter Zwischenschalten eines Chlorkalziumturmes evakuiert und dabei gelinde erwärmt, um die Luftblasen zu entfernen, worauf es vollständig gefüllt, in einem Wasserbade auf 18° gebracht und dann gewogen wurde. Aus einer großen Anzahl von Versuchen wurde als Mittelwert für das spezifische Gewicht des NaCl-Pulvers I 2,1627, für das Pulver II 2,1631 gefunden.

VIII. Versuchsresultate

Wie in den vorhergehenden Ausführungen erwähnt wurde, sollte durch die Herstellung des NaCl-Pulvers unter Stickstoff die Einwirkung des Sauerstoffs und Wasserdampfes auf das NaCl verhütet werden. Ein weiterer Grund ist im folgenden zu suchen. Bei der Adsorption von Gasen an Silber wurde das Ergebnis gefunden, daß die Gasbindung der Luft um so mehr abnahm, je länger das Silber erhitzt wurde. Weiter wurde die Luft zum Teil irreversibel gebunden, so daß man daraus schließen konnte, daß zu der Adsorption eine Chemosorption hinzutrat. Mit der Dauer des Erhitzens änderte sich das Verhältnis zwischen Adsorption und Chemosorption. Die Verhältnisse waren beim Silber deshalb unübersichtlich, weil das Silber an der Luft hergestellt und so dem Einfluß von Wasserdampf und Sauerstoff ausgesetzt war. So war es schwer auszusagen, worin die Änderung der Oberflächenbeschaffenheit bestand. Unter der Voraussetzung, daß die Adsorption von Stickstoff durch NaCl ebenso wie beim Silber reversibel ist — die Versuche haben diese Annahme bestätigt —, könnte die Oberfläche des NaCl-Pulvers durch bloßes Evakuieren bei Zimmertemperatur gasfrei erhalten werden, da das Pulver dem Einfluß von Wasserdampf und Sauerstoff nicht ausgesetzt war. Um nun festzustellen, worin die Änderung der Oberflächenbeschaffenheit bestand und um so in das Wesen der Adsorption einzudringen, wurden die Versuche so ausgeführt, daß zuerst die Adsorptionsisothermen an bei Zimmertemperatur entgastem NaCl aufgenommen wurden. Sodann wurde das NaCl auf 480° erhitzt, worauf die Adsorption abermals gemessen wurde. Das NaCl-Pulver wurde nun weiteren Einwirkungen, wie abermaliges Erhitzen im Hochvakuum, Erhitzen in verschiedenen Gasen, Behandeln mit Wasserdampf, ausgesetzt, um dadurch Änderungen in der Oberflächenbeschaffenheit und somit in der Adsorption zu erzielen. Die Reihenfolge in der Adsorption der Gase wurde so gewählt, daß zuerst diejenigen Gase für die Adsorptionsversuche verwandt wurden, bei denen eine chemische Reaktion mit dem Kochsalz nicht zu erwarten war. Bemerkt werden mag schon hier, daß bei der Adsorption sämtlicher Gase Reversibilität gefunden wurde, daß also eine Absorption und Chemosorption nicht stattfand und daß somit NaCl ein geeignetes Adsorbens ist, um Fragen der Adsorption zu untersuchen.

Trotzdem das NaCl-Pulver unter Stickstoff hergestellt war, zeigte es sich beim Entgasen bei Zimmertemperatur, daß es anfangs schwer war, ein Vakuum in der Höhe von

10^{-5} mm zu erhalten. Wurde die Apparatur von der Pumpe abgeschlossen, so nahm der Druck erst schnell und dann allmählich zu. Trennte man nach dem Evakuieren der Apparatur durch Schließen des Hahnes h_2 das Adsorptionsgefäß vom McLeod, so wurde die Gasabgabe auch in dem Meßraum festgestellt, in dem kein NaCl-Pulver vorhanden war. Diese Gase bestanden hauptsächlich aus Wasserdampf. Da sich nämlich die Meßbereiche des Drucks an den einzelnen Marken des McLeods überdeckten, konnte man feststellen, ob kondensierbare Gase abgegeben wurden. Messungen, falls Stickstoff in der Apparatur vorhanden war, ergaben an den einzelnen Marken denselben Druck; dasselbe wurde an den übrigen 10 Gasen festgestellt. War jedoch Wasserdampf in der Apparatur anwesend, so war diese Übereinstimmung nicht vorhanden; die Ablesung an den oberen Marken des McLeod ergab einen geringeren Druck als an den unteren.

Da nun ein Erhitzen der Glaswandungen der Apparatur nicht möglich war, um den Wasserdampf zu entfernen, wurde tagelang entgast. Die Beobachtungen weisen darauf hin, daß auch das NaCl-Pulver trotz seiner Herstellung unter Stickstoff Gase abgab. Dies ist so zu erklären, daß in dem NaCl Gase vorhanden waren, die aus den obersten Schichten zur Oberfläche wanderten und sich dort von der Oberfläche loslösten.

1. Adsorption von N_2, H_2, CO_2, CO, O_2 und NO an nicht erhitztem NaCl

Wie schon erwähnt wurde, wurde die Adsorption von Stickstoff an nicht erhitztem NaCl an zwei Pulvern I und II festgestellt. Von den Versuchen an NaCl I soll nur einer mitgeteilt werden, der in Tab. 4 unter a angegeben ist, um zu zeigen, daß die Adsorption an beiden Pulvern dieselbe ist, trotzdem sie durch das Schmelzen in verschiedenartigen Porzellanröhren verschieden stark entgast und durch das Rohmaterial verschieden verunreinigt waren.

Die Stickstoffversuche an NaCl II sind in Tab. 4 unter b angeführt.

Die beiden ersten Zeilen geben zwei Messungen bei den Drucken 0,1941 und 0,3136 wieder. Aus ihnen ersieht man, daß die Adsorption nicht meßbar ist, sicherlich nicht einmal den tausendsten Teil der Oberfläche bedeckt. Stellt man

Tabelle 4

a Stickstoffversuch an nicht erhitztem NaCl I		b Stickstoffversuche an nicht erhitztem NaCl II		c Wasserstoffversuche an nicht erhitztem NaCl II		d Kohlendioxydversuche an nicht erhitztem NaCl II			
Druck	Adsorbierte Menge	Druck	Adsorbierte Menge	Druck	Adsorbierte Menge	Druck	Adsorbierte Menge	Druck	Adsorbierte Menge
0,1832	−0,0044	0,1941	+0,00036	I 0,1111	−0,0025	0,0943	−0,00108	II. Versuch	
8,36	−0,025	0,3136	−0,0018	0,2127	−0,0087	0,3195	+0,00257	54,98	0,277
27,15	0,031			R 0,0526	−0,0039	R 0,0629	−0,00074	56,78	0,289
121,36	0,033	I. Versuch		II 0,2764	0,00032			259,75	0,912
129,14	0,037	65,72	0,000			I. Versuch		272,62	1,019
293,72	0,079	66,32	0,007	I. Versuch		146,76	0,706	289,45	1,105
343,87	0,142	201,11	−0,005	108,51	0,035	150,85	0,734	438,99	1,470
486,12	0,160	210,98	0,044	114,5	0,022	156,43	0,677	478,27	1,617
531,6	0,251	224,44	0,057	115,59	0,022	268,48	1,048	532,87	1,773
623,89	0,185	363,62	0,040	326,45	0,054	294,21	1,128	a) 438,57	1,536
749,9	0,235	379,87	0,036	348,03	0,071	312,69	1,181	b) 438,62	1,525
		399,21	0,037	365,59	0,108	469,19	1,749	c) 438,38	1,550
Rev. Versuch		424,23	0,117	389,27	0,070	513,05	1,719		
573,75	0,138	507,21	0,160	488,49	0,130	562,21	1,872	Rev. Versuch	
463,09	0,100	530,89	0,103	523,37	0,076	598,45	1,859	426,21	1,581
373,77	0,081	554,47	0,149	558,07	0,104	635,68	2,079	347,51	1,253

173,4	0,028	579,29	0,157	624,26	0,098	671,87	2,224	187,36	0,836
78,1	−0,001	608,69	0,171	683,64	0,066	701,28	2,289	97,71	0,518
36,23	−0,061	647,87	0,166	714,14	0,111	732,28	2,318	49,44	0,233
9,11	−0,048	687,86	0,155	745,95	0,140			26,06	0,068
		722,54	0,203			Rev. Versuch		13,25	0,018
		743,28	0,213	Rev. Versuch		635,54	2,105	7,3	−0,053
				618,35	0,099	494,77	1,731	4,01	−0,056
		Rev. Versuch		479,05	0,083	402,86	1,442	2,34	−0,092
		579,1	0,128	388,54	0,019	334,73	1,415	0,360	−0,055
		469,59	0,080	322,41	0,018	178,16	0,787	0,082	−0,070
		380,67	0,061	171,09	−0,033	93,23	0,518		
				86,93	−0,017	48,46	0,240		
		II. Versuch		44,15	−0,057	24,98	0,119		
		141,9	−0,026	22,46	−0,063	24,48	0,131		
		149,48	0,010	21,97	−0,035				
		150,98	0,010						
		284,33	0,040	II. Versuch					
		297,09	0,039	123,84	−0,022				
		311,94	0,076	130,52	+0,042				
		331,98	0,079	131,61	0,001				
		414	0,054	275,95	−0,003				
		461,09	0,096	302,69	0,040				
		474,72	0,091	322,22	0,032				
		505,02	0,119	462,97	0,034				
				505,29	0,067				
				531,05	0,063				
				565,25	0,057				

den I. und II. Stickstoffversuch unter b graphisch dar, so erhält man eine Kurve, die in Fig. 8 mit I bezeichnet ist. Sie unterscheidet sich nur wenig von der Kurve, die man nach dem Stickstoffversuch unter a an dem NaCl-Pulver I zeichnen könnte. Von einer Eintragung der beobachteten Werte in Kurve I der Fig. 8 wurde abgesehen, da sie regellos um die durch sie gezogenen Kurven schwanken und in den Tabellen wiedergegeben sind. Die Kurven der Fig. 8 wurden so gewonnen, daß die adsorbierten Mengen gegen den Druck aufgetragen wurden, worauf durch diese Punkte die Adsorptionsisotherme gelegt wurde. Sie konnte durch den II. Versuch, der zur Kontrolle des I. Versuchs angestellt war, nachgeprüft werden. Außer bei den Gasen SO_2, N_2O u. C_3H_8 wurde sie durch die Reversibilitätsversuche bestätigt, so daß mitunter 3—4 Adsorptions- bzw. Reversibilitätsversuche immer dieselbe Kurve ergeben. Der Reversibilitätsversuch des I. Versuchs unter b wie auch der Versuch unter a weisen auf eine reine Adsorption des Stickstoffs hin.

Die Wasserstoffversuche sind in Tab. 4 unter c angegeben. Die beiden Versuche I und II bei geringen Drucken zeigen an, daß die Adsorption nicht meßbar ist; die mit R bezeichnete Zeile ist ein Reversibilitätsversuch. Der I. und II. Wasserstoffversuch führen zu derselben Kurve II der Fig. 8; nach dem Reversibilitätsversuch hat man es mit einer reinen Adsorption zu tun.

Die CO_2-Versuche sind in Tab. 4 unter d dargestellt. Wie die Messungen bei geringen Drucken zeigen, ist die Adsorption bei Drucken unter 1 mm, trotzdem sie bei 700 mm 23mal so groß ist wie beim Wasserstoff, nicht einwandfrei feststellbar. Die Adsorptionsisotherme, bei der des Raumes wegen die adsorbierten Mengen auf die Hälfte reduziert sind, ist in Fig. 8 als Kurve 3 gezeichnet und gegen die Abszissenachse schwach konkav gekrümmt. Daß diese Krümmung reell ist, geht aus dem II. Versuch hervor, der genau dieselbe Kurve ergibt. Der Reversibilitätsversuch beim II. Versuch wurde, wie es aus der Tabelle ersichtlich ist, bis zu einem Druck von 0,082 mm geführt und zeigt eine reine Adsorption an. Um festzustellen, ob die Gasbindung mit der Zeit zunimmt, wurde beim II. Versuch die mit a bezeichnete Messung 9 Stunden später, die Messung b nach weiteren 10 und die mit c bezeichnete nach wiederum 16 weiteren Stunden angestellt. Die Zahlen zeigen, daß keine weitere Adsorption stattfindet. Damit ist auch bewiesen, daß CO_2 bei Zimmertemperatur nicht ins NaCl hineindiffundiert, trotzdem wegen der großen Oberfläche schon eine geringe Diffusion hätte gemessen werden können.

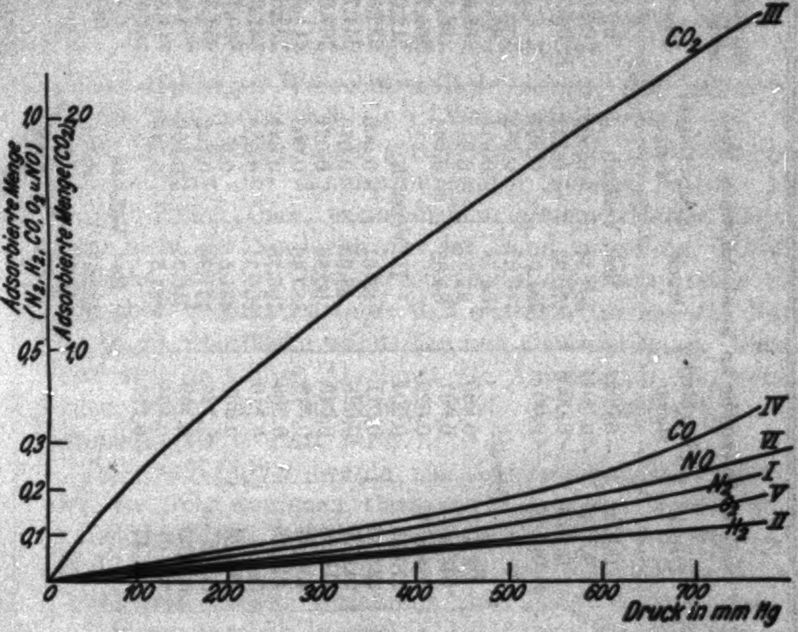


Fig. 8

Die Adsorptionsversuche von CO, O_2 und NO sind in Tab. 5 dargestellt.

Bei allen drei Gasen ist die Adsorption bei geringen Drucken so klein, daß sie nicht gemessen werden konnte. Durch die mit dem Buchstaben c bezeichnete Messung wurde die vorhergehende nach 15 Stunden wiederholt. Man muß daraus schließen, daß Sauerstoff bei Zimmertemperatur nicht ins Innere hineindiffundierte; zu demselben Schluß führten die Messungen a und b beim Kohlenoxyd und d beim Sauerstoff, durch die die vorhergehenden Messungen nach einigen Stunden wiederholt wurden. Das Adsorptionsgleichgewicht stellte sich augenblicklich ein. Ein II. NO-Versuch mißlang, ergab aber, daß für eine bestimmte Zunahme des Druckes die adsorbierte Menge um denselben Betrag wie beim I. Versuch wuchs, so

Tabelle 5

a				b				c	
Kohlenoxydversuche an nicht erhitztem NaCl				Sauerstoffversuche an nicht erhitztem NaCl				Stickoxydversuche an nicht erhitztem NaCl	
Druck	Adsorbierte Menge	Druck	Adsorbierte Menge	Druck	Adsorbierte Menge	Druck	Adsorbierte Menge	Druck	Adsorbierte Menge
0,1587	−0,0030	Rev. Versuch		0,1722	−0,0022	Rev. Versuch		0,1554	−0,00058
0,3429	−0,0055	628,73	0,222	c) 0,1747	−0,0044	607,54	0,099	0,3162	−0,00013
R 0,0899	−0,0117	487,27	0,202	0,2999	−0,0053	470,33	0,133	R 0,0574	−0,0029
		395,44	0,097	R 0,0702	−0,0071	381,61	0,062		
I. Versuch		328,06	0,112			316,07	0,052	I. Versuch	
120,08	0,048	171,26	0,023	I. Versuch		165,28	0,011	80,91	0,025
126,46	0,012	b) 171,13	0,042	98,48	0,000	87,57	−0,017	83,31	0,016
130,79	0,017	88,42	−0,029	101,27	0,007	84,88	−0,044	86,1	0,025
291,4	0,100			104,65	0,020			201,75	0,082
319,78	0,125	II. Versuch		216,33	0,004	II. Versuch		212,06	0,077
340,34	0,126	70,28	0,025	233,83	0,011	85,61	−0,006	225,82	0,063
469,93	0,150	72,47	0,003	241,76	0,028	87,95	0,010	344,77	0,149
503,03	0,182	74,77	0,029	418,46	0,042	90,89	0,021	367,64	0,157
536,51	0,176	284,6	0,126	456,67	0,078	187,48	0,003	411,5	0,131
599,52	0,248	312,56	0,121	493,66	0,089	196,75	0,041	535,61	0,157
628,58	0,245	332,85	0,096	510,5	0,110	209,31	0,052	582,37	0,206
664,07	0,281	476,89	0,200	614,76	0,098	431,6	0,051	620,79	0,248
725,27	0,357	520,9	0,176	668,8	0,124	471,88	0,102	694,37	0,245
a) 725,35	0,350	547,46	0,172	698,66	0,159	510,25	0,096	708,06	0,247
750,47	0,345	582,57	0,181	730,01	0,158	527,5	0,140	744,25	0,230
				754,43	0,177			757,91	0,230
						Rev. Versuch			
						442,57	0,088	Rev. Versuch	
						d) 442,35	0,119	596,42	0,164
						351,55	0,082	464,42	0,150
								376,74	0,077
								208,12	0,088
								[illegible]	[illegible]

daß sich eine Wiederholung erübrigte. Die Adsorptionsisotherme von CO ist in Fig. 8 mit IV, die von Sauerstoff mit V und die von NO mit VI bezeichnet. Auffällig ist die gegen die Abszissenachse konvexe Krümmung bei der CO-Kurve.

2. Adsorption von N_2, CO_2, O_2 und H_2 an erhitztem NaCl. Erhitzen des NaCl in diesen Gasen mit nachfolgender Feststellung der Adsorption

Die bisherigen Versuchsresultate zeigen, daß außer bei CO_2 die Adsorption bei einer Versuchstemperatur von 18° bei den untersuchten Gasen gering ist. Da die Beobachtungen beim Entgasen bei Zimmertemperatur gezeigt hatten, daß das NaCl-Pulver Gase, wenn auch in geringer Menge, abgab, so war nicht der Verdacht von der Hand zu weisen, daß die Oberfläche trotz des Evakuierens bei Zimmertemperatur von Gasen noch bedeckt war oder daß aus dem Inneren des NaCl Gase an die Oberfläche wanderten und sie absättigten. Dieser Punkt wird im letzten Abschnitt der Abhandlung besprochen werden, wenn dort die Frage nach der Gasbeladung des Natriumchlorids erörtert wird.

Das NaCl-Pulver wurde im Adsorptionsgefäße erhitzt, wobei die freigewordenen Gasmengen gemessen wurden und der Teil der Gase, der sich im Meßrohr r_1 und im Mc Leod befand, fortgepumpt wurde, so daß auf diese Weise durch Wiederholung dieses Verfahrens das NaCl entgast wurde. Das Erhitzen geschah in zwei Abschnitten. Bis 270° wurden 12,3 ccm abgegeben, wobei das Vakuum 0,0088 mm betrug. Als die Temperatur auf 480° gesteigert wurde, wurden weitere 7,7 ccm frei. Die Größe der Gasabgabe geht daraus hervor, daß innerhalb von 10 Minuten bei einer Temperatur von 480° der Druck von 0,260 mm auf 0,329 mm stieg. Von diesem Druck an wurde direkt entgast; die nun noch freiwerdende Gasmenge wurde nicht mehr gemessen, war aber gering. Nach stundenlangem Entgasen wurde die Heizung abgestellt, während die Pumpen bis zum Erkalten in Betrieb blieben. Um nun festzustellen, ob nach dem Erhitzen Gase aus dem Innern zur Oberfläche gewandert waren, wurde das NaCl-Pulver abermals erhitzt. Bis zu einer Temperatur von 350° war die Gasabgabe unmerklich und wuchs dann mit der Temperatur an, so daß bei 480° der Druck 0,395 mm, die abgegebene Gasmenge 0,25 ccm betrug. Bei der Feinheit des Pulvers kann

Tabelle 6

a Stickstoffversuch an erhitztem NaCl	
Druck	Adsorbierte Menge
0,0442	– 0,00009
0,1491	– 0,00122
0,3261	– 0,00138
R 0,0567	– 0,0013
Ads. Versuch	
91,65	0,010
94,24	0,016
97,33	0,017
247,92	0,053
268,21	0,041
277,38	0,061
429,77	0,156
471,47	0,172
512,91	0,131
581,01	0,150
647,75	0,184
710,45	0,220
739,01	0,225
Rev. Versuch	
581,81	0,231
482,66	0,139
471,5	0,127
452,91	0,122
367,22	0,087
199,85	0,012

b Kohlendioxydversuche an erhitztem NaCl	
Druck	Adsorbierte Menge
0,1842	– 0,00042
0,2799	– 0,00068
R 0,057	– 0,0033
I. Versuch	
62,43	0,130
64,32	0,117
66,2	0,159
214,54	0,368
231,74	0,396
239,52	0,422
430,56	0,701
458,33	0,769
517	0,868
534,64	0,893
581,99	0,966
632,23	1,103
692,73	1,229
745,08	1,304
Rev. Versuch	
673,75	1,174
568,58	0,919
447,46	0,758
372,3	0,595
195,06	0,324
100,76	0,173
99,22	0,154
II. Versuch	
201,34	0,392
217,69	0,392
224,81	0,465
388,26	0,646
435,11	0,789
742,6	0,843
Rev. Versuch	
388,31	0,638
388,21	0,651

b Kohlendioxydversuche an erhitztem NaCl	
Druck	Adsorbierte Menge
III. Versuch	
96,42	0,171
99,31	0,225
238,28	0,446
244,96	0,466
257,37	0,489
265,9	0,532
393,48	0,670
410,83	0,742
440,89	0,842
463,37	0,837
479,03	0,877
553,34	0,979
601,27	1,085
658,8	1,210
691,89	1,268
715,17	1,341

b Kohlendioxydversuche an erhitztem NaCl	
Druck	Adsorbierte Menge
IV. Versuch	
208,02	0,508
213,96	0,440
224,62	0,465
232,5	0,448
Erhitzen	
211,99	–0,126
217,97	–0,107
236,91	–0,127
385,55	0,240
402,53	0,296
432,2	0,365
454,03	0,386
469,33	0,431
Rev. Versuch	
420,33	0,332
385,4	0,262
351,06	0,235
320,51	0,153
181,61	–0,030
167,95	–0,027
V. Versuch	
157,81	0,262
165,88	0,259
171,37	0,287
326,97	0,522
358,41	0,568
376,46	0,593
389,31	0,612

diese Gasmenge nur einige Prozent der Oberfläche bedecken. Die Stärke der Gasabgabe nahm mit der Dauer des Entgasens ab; in 17 Minuten stieg der Druck, als die Pumpen abgestellt waren, von 0,0022 mm auf 0,045 mm. Trotzdem die Pumpen noch einige Stunden im Betrieb blieben, konnte kein höheres Vakuum als 0,001 mm erreicht werden. Wurde die Temperatur über 480° erhöht, so sank das Vakuum infolge stärkerer Gasabgabe. In der abgegebenen Gasmenge von 20 ccm waren außer den gewöhnlichen Gasen, wie N_2, O_2, CO_2, CO und H_2, ein größerer Betrag anderer Gase, etwa Cl_2, enthalten, wie aus den Messungen am McLeod infolge Einwirkung auf das Quecksilber und auf P_2O_5 zu schließen war.

An diesem entgasten NaCl wurde ein Adsorptionsversuch mit Stickstoff durchgeführt, der in Tab. 6 unter a angegeben ist. Trotz der großen Gasabgabe ist eine Adsorption bei geringen Drucken nicht meßbar. Stellt man den Versuch bei größeren Drucken graphisch dar, so verläuft diese Adsorptionsisotherme ein klein wenig höher als die Kurve I der Fig. 8 an nicht erhitztem NaCl; bei 700 mm Druck ist der adsorbierte Betrag um 0,02 ccm größer, der Unterschied kann also auch durch Versuchsfehler erklärt werden. Nach diesem Versuch wurde das Adsorptionsgefäß auf einen Druck von 0,22 mm evakuiert und in den nächsten 24 Stunden die Druckänderungen beobachtet. Es wurde, wenn man die Schwankungen durch Temperatureinflüsse berücksichtigte, wie sich experimentell nachweisen ließ, keine Änderung gefunden, so daß keine Diffusion in das Innere stattfand.

Obwohl bei den Kohlendioxydversuchen infolge der Gasabgabe beim Erhitzen eine größere Adsorption als am nicht erhitzten NaCl erwartet wurde, wurde, entsprechend der Adsorption von Luft an Silber in der Abhandlung I, eine halb so große Adsorption beobachtet, wie es die Versuche I und II in Tab. 6 unter b und Kurve I in Fig. 9 zeigen. Um nun festzustellen, ob die Adsorption durch ein abermaliges Erhitzen im Vakuum noch mehr abnahm, wurde das Pulver auf eine Temperatur von 480° gebracht, wobei sich bei abgeschlossenem Hahn h_4 ein Druck von 0,096 mm, der einer abgegebenen Gasmenge von 0,058 ccm entsprach, einstellte. Nach längerem Entgasen wurde der III. Versuch der Tab. 6 unter b aufgenommen, der in Fig. 9 als Kurve II gezeichnet ist, die sich nur wenig von der Kurve 1 unterscheidet. Sieht man von diesem geringen Unterschied ab, so kann man schließen, daß das NaCl-Pulver durch das Erhitzen einen Endzustand von bestimmter Oberflächenbeschaffenheit angenommen hat, der sich durch weiteres Erhitzen nicht viel mehr ändert. Bemerkt soll noch werden, daß die Kurven I und II der Fig. 9 im Gegensatz zu der Kurve III der Fig. 8 gerade verlaufen.

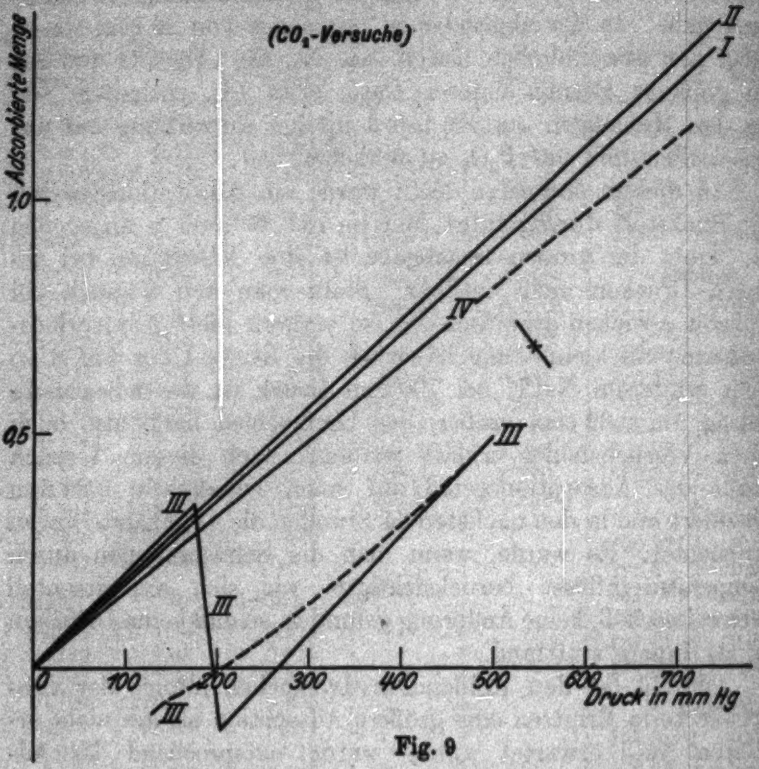


Fig. 9

Die Erklärung, daß die geringere Adsorption von CO$_2$ auf einer Verkleinerung der Oberfläche beruhte, ist unwahrscheinlich, da bei dem Stickstoffversuch fast dieselbe Adsorption gefunden wurde. Nach diesen Versuchen hängt die adsorbierte Menge nicht nur von der Größe der Oberfläche des Adsorbens, sondern auch von dem physikalischen Zustand der Oberfläche ab. Es galt nun, durch Versuche die Oberflächenbeschaffenheit des NaCl zu ändern und darauf die Adsorption festzustellen, um so aus diesem Beobachtungsmaterial Schlüsse über das Wesen der Adsorption zu ziehen. Änderungen in der Oberflächenbeschaffenheit wurden zuerst durch Erhitzen des Pulvers in verschiedenen Gasen, worüber zuerst berichtet werden soll, hervorzurufen versucht, später kam, wie in einem der nächsten Abschnitte gezeigt wird, Behandeln mit Wasserdampf hinzu.

Das Erhitzen des NaCl-Pulvers in CO_2 wurde so ausgeführt, daß eine bestimmte CO_2-Menge eingeleitet, die Adsorption bei diesem Druck, wie es aus dem ersten Teil des IV. Versuchs in Tab. 6 unter b ersichtlich ist, gemessen, das NaCl-Pulver in diesem Kohlendioxyd auf 480° erhitzt und dann erkalten gelassen wurde, worauf der Versuch weitergeführt wurde, wie es die Fortsetzung des IV. Versuchs zeigt. Durch das Erhitzen ist eine Gasmenge von 0,58 ccm freigeworden. Dieser Gaszuwachs kann nicht durch eine Undichtigkeit der Apparatur erklärt werden, wie sofort nach diesem Versuch festgestellt wurde. Am Schlusse dieser Arbeit ist das Erhitzen des Pulvers in CO_2 noch einmal wiederholt worden, wobei die Gasabgabe sehr gering war. Der IV. Versuch ist in Fig. 9 als Kurve III gezeichnet. Man sieht, daß beim Fortführen des Versuchs der Anstieg der Adsorptionsisothermen größer ist, als bei Kurve I und II. Beim Reversibilitätsversuch zeigt die gestrichelte Kurve eine Irreversibilität an. Beide Abweichungen sprechen dafür, daß die Gasmenge von 0,58 ccm sich vom Natriumchlorid losgelöst hatte, und daß es diese Gase waren, die stärker adsorbiert und schwerer abgegeben wurden.

Wurde nun das in CO_2 erhitzte NaCl-Pulver bei Zimmertemperatur entgast und darauf der V. Versuch der Tab. 6 aufgenommen, der in Fig. 9 als Kurve IV dargestellt ist, so ergab sich, wie aus der Verlängerung der Kurve IV zu ersehen ist, eine etwas geringere Adsorption. Ob sie auf einer Änderung in der Oberflächenbeschaffenheit oder durch die Irreversibilität beim IV. Versuch bedingt war, läßt sich schwer entscheiden.

Analoge Versuche wurden mit Sauerstoff angestellt, die in Tab. 7 unter a wiedergegeben sind. Der Versuch I wurde an dem NaCl-Pulver ausgeführt, das nach dem Erhitzen in CO_2 und nach der Aufstellung des V. Versuchs in Tab. 6 nur bei Zimmertemperatur entgast war. Ein Vergleich des I. Versuchs der Tab. 7 mit den O_2-Versuchen in Tab. 5 und der Kurve V in Fig. 8 zeigt, daß die Adsorption von O_2 doppelt so groß ist. Wurde nun das NaCl-Pulver auf dieselbe Weise wie bei den Kohlendioxydversuchen im Sauerstoff erhitzt, so wurden 8,7 ccm O_2 aufgenommen, wie es aus dem II. Versuch der Tab. 7 unter a ersichtlich ist. Nach dem Erkalten wurde der

Tabelle 7

a Sauerstoffversuche an erhitztem NaCl				b Wasserstoffversuche an erhitztem NaCl				c Stickstoffversuche an erhitztem NaCl	
Druck	Ad-sorbierte Menge	Druck	Ad-sorbierte Menge	Druck	Ad-sorbierte Menge	Druck	Ad-sorbierte Menge	Druck	Ad-sorbierte Menge
0,2453	+0,0109	Rev. Versuch		0,2332	−0,00565	Fortsetzung des II. Versuches		I. Versuch	
								196,49	[illegible]
I. Versuch		(II. Versuch)		I. Versuch		426,18	5,852	206,65	−[illegible]
115,74	0,055	619,65	8,947	122,93	0,029	440,93	5,851	213,65	[illegible]
121,62	0,056	534,47	8,883	129,31	0,014	574,59	5,960	300,57	[illegible]
125,51	0,095	472,96	8,891	133,59	0,035	596,57	5,922	427,04	[illegible]
290,85	0,116	424,9	8,872	301,89	0,110	624,83	5,931	449,63	[illegible]
312,72	0,102	241,27	8,758	324,46	0,121	685,4	5,974	464,28	[illegible]
328,47	0,132	230	8,765	341,34	0,083	720,28	5,958		
339,64	0,153	124,28	8,691	353,1	0,085	745,21	5,948	II. Versuch	
476,12	0,203	118,05	8,720	454,58	0,127			A. [illegible]	[illegible]
497,15	0,191	60,81	8,677	474,62	0,118	Rev. Versuch		60,11	−[illegible]
545,15	0,225	59,96	8,669	520,67	0,134	637,79	5,927	61	−[illegible]
592,66	0,239	30,8	8,626	547,34	0,114	512,94	5,895	63	−[illegible]
620,3	0,253	30,1	8,626	566,23	0,116	448,14	5,817	[illegible]	[illegible]
674,54	0,292	15,32	8,596	580,84	0,109	251,7	5,592	[illegible]	[illegible]
739,73	0,320	15,07	8,582	631,92	0,108	240,19	[illegible]	[illegible]	[illegible]

Rev. Versuch

659	0,266
605,71	0,246
502,71	0,234
471,85	0,194
382,64	0,156
221,25	0,137
204,79	0,115

II. Versuch

A. 244,11	0,062
251,14	0,063
264,	0,053
272,97	0,070

Erhitzen

B. 181,34	8,779
186,57	8,779
195,94	8,796
202,63	8,804
382,06	8,852
418,94	8,888
440,58	8,846
455,48	8,884
524,23	8,922
581,18	8,924
637,41	8,961
669,86	8,959
692,89	8,973

7,75	8,559
3,81	8,576
3,81	8,572
2,1	8,546
2,1	8,543
0,340	8,563
0,063	8,561

III. Versuch

196,05	0,042
201,69	0,042
212,11	0,024
219,27	0,044
406,18	0,106
445,46	0,144
468,39	0,114
484,44	0,127

753,8	0,108

Rev. Versuch

644,94	0,117
569,47	0,094
482,35	0,111
452,53	0,109
265,7	0,061
253,43	0,049

II. Versuch

A. 0,2003	−0,00041
77,36	0,003
79,8	−0,024
82,44	−0,010
236,79	0,045
243,52	0,048
256,08	0,027
264,85	0,035

Erhitzen

B. 195,85	5,759
201,26	5,753
211,57	5,744
218,6	5,780
369,71	5,850
405,44	5,880

123,64	5,542
65,18	5,421
64,13	5,427

III. Versuch

151,36	0,006
159,23	−0,015
164,52	0,009
404,89	0,065
444,17	0,076
466,96	0,058
482,96	0,065
R. 385,51	0,059

Nach 5 Stunden

385,75	0,037
404,99	0,059
444,12	0,062
482,96	0,065

Erhitzen

B. 208,62	0,052
209,1	0,055
273,41	0,065
292,75	0,068
434,99	0,123
454,04	0,134
487,9	0,173
523,47	0,186
541,56	0,189
603,6	0,185
636,79	0,165
720,29	0,215
745,86	0,189

Rev. Versuch

606,55	0,287
589,65	0,164
506,61	0,181
469,72	0,142
265,51	0,065
258,99	0,059

Versuch fortgesetzt und ergab, daß der Anstieg seiner Adsorptionsisothermen etwas geringer war als der des Versuchs I. Der Reversibilitätsversuch, der bis zu einem Drucke von 0,063 mm durchgeführt wurde, zeigte, daß die Reversibilität größer war, als nach der Adsorptionsisothermen erwartet wurde, so daß von der gebundenen Gasmenge von 8,7 ccm etwa 0,1 ccm wieder frei wurde. Das Pulver wurde darauf bei Zimmertemperatur entgast und der Versuch III der Tab. 7 unter a aufgenommen, der im Verhältnis zu dem Versuch I eine geringere Adsorption zeigte. Der Unterschied in den adsorbierten Mengen bei diesen beiden Versuchen ist bei der geringen Adsorption nicht groß, so daß man nicht entscheiden kann, ob die geringere Adsorption des III. Versuchs gegenüber dem Versuch I dadurch bedingt ist, daß ein Teil der Oberfläche mit Sauerstoff bedeckt war oder daß sich die Oberflächenbeschaffenheit des Pulvers geändert hat.

Die Wasserstoffversuche sind in Tab. 7 unter b angegeben. Nach dem III. Sauerstoffversuch der Tab. 7 wurde das Pulver nur bei Zimmertemperatur entgast und darauf der Versuch I der Tab. 7 unter b angestellt. Er wurde also an einem NaCl-Pulver durchgeführt, das 8,6 ccm Sauerstoff aufgenommen hatte, und ergab innerhalb der Meßfehler dieselbe Adsorption wie am nichterhitzten NaCl; bei 700 mm Druck statt 0,11 um 0,12 ccm. Nach diesem Versuch wurde das Pulver bei 480° entgast, wobei von den 8,6 ccm des gebundenen Sauerstoffs 1,6 ccm Gase frei wurden. Die Ablesungen am Mc Leod wiesen auf kondensierbare Gase hin. Vergleicht man die freigewordene Gasmenge von 1,6 ccm mit den 8,6 ccm des gebundenen Sauerstoffs, so sieht man, daß nur ein Bruchteil abgegeben wurde.

An dem so entgasten Kochsalzpulver wurde der II. Wasserstoffversuch der Tab. 7 aufgenommen, wie er unter II. Versuch A angegeben ist. Man sieht, daß die Adsorption trotz des Entgasens gering blieb. Beim Erhitzen in Wasserstoff wurden nach der Tabelle 5,7 ccm gebunden. Nach dem Erkalten wurde der Versuch fortgeführt, wobei ein größerer Anstieg der Adsorptionsisothermen wie sonst festgestellt wurde. Aus dem Reversibilitätsversuch kann man schließen, daß ein Teil von den 5,7 ccm des gebundenen Wasserstoffs wieder frei wurde. Nach diesem Versuch wurde das Pulver bei Zimmertemperatur entgast und darauf der III. Wasserstoffversuch angestellt, bei dem die adsorbierte Gasmenge bei 700 mm Druck zu 0,10 ccm extrapoliert wurde. Abgesehen von dem II. Wasserstoffversuch der Tab. 7, bei dem die größere Adsorption und die zu große Reversibilität durch beim Erhitzen entstandene Gase bedingt sein kann, ändert sich die adsorbierte Gasmenge, trotzdem die Oberfläche des Pulvers den eben beschriebenen Einflüssen ausgesetzt war, nur wenig.

Zum Schlusse dieser Versuche wurde das NaCl-Pulver im Stickstoff erhitzt, da hier eine Reaktion unwahrscheinlich ist, so daß man beim Eintreten einer Gasbindung auf eine Lösung schließen konnte. Zuvor wurde das NaCl-Pulver nach dem III. Wasserstoffversuch bei Zimmertemperatur entgast und der I. Versuch der Tab. 7 unter c aufgenommen, um die Adsorption an dem in Wasserstoff erhitzten NaCl, das noch nicht bei 480° entgast war, festzustellen. Wie aus dem I. Stickstoffversuch der Tab. 7 zu ersehen ist, ist die Adsorption ungefähr dieselbe wie am nichterhitzten und erhitzten Natriumchlorid. Nach diesem Versuch wurde das Pulver erhitzt, um die Gasabgabe festzustellen und es zu entgasen. Bis 380° war die freigewordene Gasmenge gering, da sich bei einem Volumen von 590 ccm ein Druck von 0,073 mm einstellte. Bis zu dieser Temperatur war auch die Menge der kondensierbaren Gase klein. Bei Steigerung der Temperatur auf 480° konnte bei den Messungen am Mc Leod eine Kondensation von Wasserdampf beobachtet werden, der infolge Reaktion von H_2 mit O_2 oder den gebildeten Oxyden entstanden war. Der größte Druck am Mc Leod betrug 0,201 mm, während der Gesamtdruck von Gas und Wasserdampf, der am Meßrohr r_1 abgelesen wurde, nicht viel größer war.

Aus dem II. Versuch, Teil A, der Tab. 7 unter c geht hervor, daß die Adsorption an dem so entgasten Pulver wieder ebenso groß ist, wie bei den anderen Stickstoffversuchen. Beim Erhitzen des NaCl in Stickstoff wurden weder Gase gebunden, noch frei, so daß dadurch gezeigt ist, daß Stickstoff auch bei 480° vom Natriumchlorid nicht gelöst wird. Die Fortführung des Adsorptionsversuches nach dem Erhitzen ergab dieselbe Adsorptionsisotherme wie bei den übrigen Stickstoffversuchen.

Stellt man die Versuche der Tab. 7 graphisch dar, so erhält man Kurven, wie sie in Fig. 8 als I, II, IV, V und VI gezeichnet sind; aus diesem Grunde wurde von einer Darstellung abgesehen.

Überblickt man die Versuche dieses Abschnitts, so hat die Adsorption von CO_2 durch das erste Erhitzen des NaCl-Pulvers abgenommen, änderte sich jedoch durch weiteres Erhitzen des NaCl nicht viel mehr. Bei den anderen Gasen, vor allem Stickstoff und Wasserstoff, sind die Änderungen in der Adsorption gering, trotzdem die Oberflächenbeschaffenheit durch das Erhitzen in den einzelnen Gasen starken Änderungen ausgesetzt war.

Schwierig ist es, zu entscheiden, ob die aufgenommenen H_2- und O_2-Mengen gelöst oder chemisch gebunden sind. Soweit man aus diesen Versuchen schließen darf, scheint O_2 sehr gering, H_2 etwas mehr gelöst zu sein, während der größte Teil der Bindung dieser Gase auf eine chemische Reaktion zurückzuführen sein wird, worauf die Irreversibilität und die Bildung von H_2O hinweist. Ob die chemische Reaktion von O_2 und H_2 beim Erhitzen des Kochsalzes auf 480° mit dem Kochsalz selbst oder mit einer Verunreinigung etwa mit dem vorhandenen Kohlenstoff stattgefunden hat, darüber läßt sich schwer etwas sagen. Bei den H_2-Versuchen werden die Verhältnisse noch unübersichtlicher, weil beim Erhitzen des Kochsalzes in O_2 sich Oxyde gebildet haben können, mit denen der Wasserstoff nun reagieren kann. Aus diesen Versuchen ersieht man, welchen Einfluß die Luft beim Schmelzen eines Salzes haben kann, falls man nicht annimmt, daß bei den hier beschriebenen Versuchen die Gasbindung von O_2 durch Kohle allein stattgefunden hat.

3. Adsorptionsversuche mit CH_4, C_2H_6 und C_3H_8

Nach den bisherigen Untersuchungen ist die Adsorption von N_2, H_2, CO, O_2 und NO wegen des tiefen Siedepunktes dieser Gase so gering, so daß die Meßfehler den Verlauf der Adsorptionsisothermen beträchtlich verändern können. Die Messungen an diesen Gasen eignen sich deshalb nicht recht zur quantitativen Prüfung einer Theorie. So wurde bei den Stickstoff- und Wasserstoffversuchen des vorigen Abschnitts ein Verlauf bei den einzelnen Adsorptionsisothermen gefunden, der nur wenig voneinander abwich; der Unterschied kann statt auf eine Änderung in der Oberflächenbeschaffenheit mit dem gleichen Recht auf Versuchsfehler zurückgeführt werden. Vergleicht man die Adsorption zweier Gase in bezug auf den Siedepunkt miteinander, so spielt bei den bisher untersuchten Gasen der individuelle Charakter des Gases eine Rolle.

Da nun die Kohlenwasserstoffe ein gleiches chemisches Verhalten zeigen, weiter ihre Siedepunkte weit auseinanderliegen, wurden in der Hoffnung, daß sich hier leichter eine Gesetzmäßigkeit in bezug auf den Siedepunkt zeigen würde, die Adsorptionskurven von Methan, Äthan und Propan aufgenommen. Wie schon in dem Abschnitt „Herstellung der Gase“ erwähnt worden war, wurde bei ihrer Darstellung auf Reinheit große Sorgfalt gelegt. Das Kochsalzpulver wurde vor den Versuchen bei 480° entgast, wobei festgestellt wurde, daß die abgegebene Gasmenge gering war, ein Beweis dafür, daß Stickstoff auf das NaCl nicht beim Erhitzen eingewirkt hat.

Die Versuche an CH_4 sind in der Tab. 8 unter a und in Fig. 10 als Kurve I dargestellt, auf der sowohl die Adsorptions-, wie auch die Reversibilitätswerte von Versuch I und II liegen. Die Messungen beim I. Versuch, die mit dem Buchstaben a versehen sind, sind 15 Stunden später, die mit b bezeichneten beim II. Versuch 44 Stunden später als die vorhergehenden Messungen gemacht worden. Sie zeigen, daß sich sowohl beim Adsorptions-, wie auch Reversibilitätsversuch das Gleichgewicht sofort eingestellt hat, und daß keine Diffusion von CH_4 in das Natriumchlorid stattfindet.

Die beiden C_2H_6-Versuche sind in Tab. 8 unter b und in Fig. 10 als Kurve II angegeben. Die Reversibilitätskurve fällt mit der Adsorptionsisothermen zusammen. Die mit c bezeichneten Messungen sind $1^1/_3$ Stunden, die mit d bezeichneten 50 Minuten später als die vorhergehenden Reihen wiederholt worden. Vergleicht man die Kurve I des Methans mit der Kurve II des Äthans, so findet man, daß die Kurven bis zu einem Druck von 300 mm zusammenfallen und dann divergieren, indem die Adsorption des Äthans zunimmt. Analog zu diesen Versuchen war nun zu erwarten, daß die Propankurve anfangs mit diesen Kurven zusammenfallen und dann rascher ansteigen würde. Diese Vermutung bestätigte sich, wie man es aus den beiden Propanversuchen in Tab. 8 unter c und aus Fig. 10 als Kurve III ersieht. In dem Druckbereich bis etwa 200 mm ist noch eine zweite Tatsache auffällig. Anstatt daß die adsorbierte Gasmenge in der Reihenfolge von Methan, Äthan und Propan in diesem Druckbereich wächst, nimmt sie, wie jedesmal beide Versuche bei den einzelnen Gasen zeigen, ab. Daß dies nicht auf einen Versuchsfehler zurückzuführen ist, geht aus den Wiederholungen der vorhergehenden Messungen beim II. Versuch von Propan, die mit f bezeichnet sind, hervor;

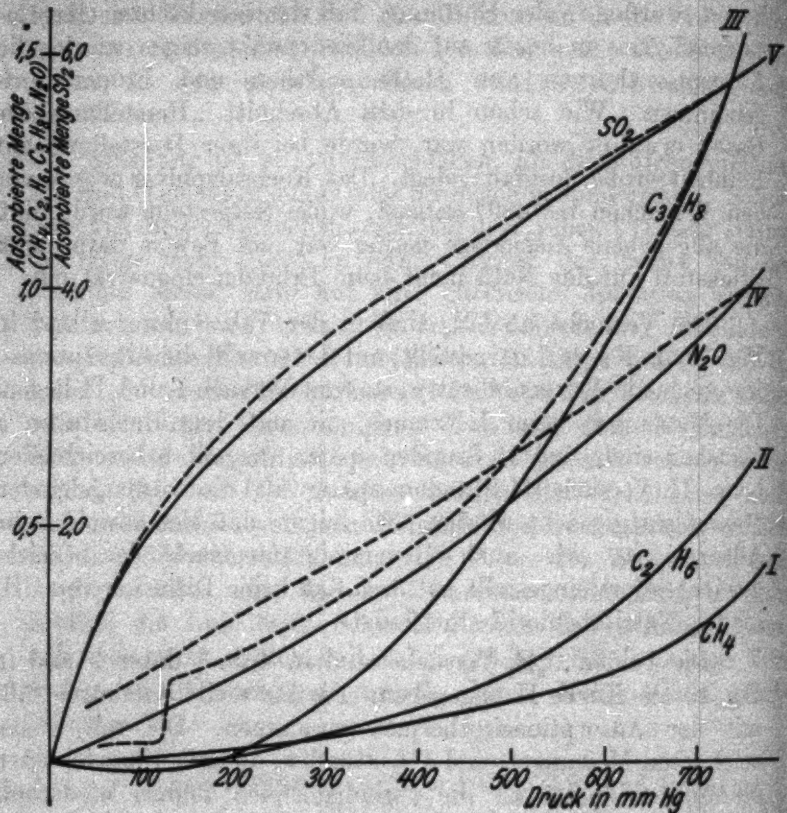


Fig. 10

der adsorbierte Betrag bleibt derselbe wie bei den ersten Zeilen. Da der tote Raum innerhalb des NaCl-Pulvers etwa ²/₃ des Volumens des Natriumchlorids selbst beträgt, kommen zur Erklärung dieses Verlaufs Kapillarerscheinungen selbst bei der Größe des C_3H_8-Moleküls nicht in Betracht.

Die bisherigen Untersuchungen wurden so ausgeführt, als ob die angewandten Gase auf das Fett nicht einwirkten. Ein Adsorptionsversuch mit Pentan ergab nun die Notwendigkeit, die Kohlenwasserstoffe auf ihre Löslichkeit in Ramsayfett, das für die Hähne benutzt wurde, zu untersuchen, was sich leider direkt nicht mehr durchführen ließ, da diese Gase nicht mehr zur Verfügung standen. Bei SO_2 und N_2O, deren Adsorptionsversuche im nächsten Abschnitt beschrieben werden, wurde der Einfluß so festgestellt, daß das Gas in das Meßrohr r_1 eingeleitet und der Gang der Quecksilberkuppe beobachtet wurde, die hätte steigen müssen, falls das Fett das Gas löste, da man annehmen kann, daß wegen der Zähigkeit des Fettes die Aufnahme des Gases nicht augenblicklich erfolgen wird. Bei beiden Gasen wurde eine Druckabnahme nicht festgestellt.

Da es möglich ist, auf Grund der Versuchsführung, wie sie in dem Abschnitt „Gang eines Versuches" angegeben ist, zu zeigen, daß der Einfluß der Löslichkeit der Gase im Ramsayfett auf die Adsorption gering ist, wurde in dieser Arbeit davon abgesehen, mit Hilfe einer Methode, die gleich beschrieben wird, die Löslichkeit der hier benutzten Gase im Ramsayfett eingehend zu untersuchen, da zu diesem Zwecke die Gase hätten hergestellt werden müssen. Die Frage soll deshalb in einer der nächsten Arbeiten auf folgende Weise geprüft werden: In das Meßrohr r_1 wird eine so große Gasmenge eingeleitet, daß, falls man sie durch Heben der Quecksilberbirne auf Atmosphärendruck zusammendrückt, das Volumen gerade noch ablesbar ist. Nachdem das Gas die Temperatur des Wasserbades angenommen hat, wird Druck und Volumen abgelesen. Verkleinert man durch Heben der Quecksilberbirne das Volumen mehrmals hintereinander und liest jedesmal den Druck ab, bis man Atmosphärendruck erreicht hat, so wird das Gas vom Fett nicht adsorbiert, falls nach den Messungen das Boylesche Gesetz erfüllt ist; zeigen sich systematische Abweichungen, so wird man auf Absorption schließen. Vergrößert man darauf das Volumen, indem man die Quecksilberbirne wieder senkt, so wird man feststellen können, in welchem Maße das Gas vom Fett wieder abgegeben wird. Aus diesen beiden Meßreihen wird man wahrscheinlich eine Korrektion für die Adsorptionsisotherme berechnen können.

Wie schon erwähnt wurde, läßt sich aus den Volumenbestimmungen im Meßrohr r_1 die Frage entscheiden, ob ein Gas vom Ramsayfett absorbiert wird und die Fehler abschätzen, die durch die Absorption auf den Verlauf der Adsorptionsiso-

Tabelle 8

a Methanversuch an erhitztem NaCl		b Äthanversuch an erhitztem NaCl		c Propanversuch an erhitztem NaCl		d Stickoxydulversuch an erhitztem NaCl		e Schwefeldioxydversuch an erhitzem NaCl	
Druck	Adsorbierte Menge	Druck	Adsorbierte Menge	Druck	Adsorbierte Menge	Druck	Adsorbierte Menge	Druck	Adsorbierte Menge
0,2943	0,00122	0,2441	0,0045	0,1203	− 0,00042	0,1089	− 0,00185	0,1152	0,0343
R 0,0545	− 0,00211	R 0,0434	0,00134	0,2851	− 0,00086	0,2884	− 0,00033	0,2413	0,0591
				R 0,0629	− 0,0051	R 0,0742	− 0,00284	R 0,1046	0,0370
I. Versuch		I. Versuch		I. Versuch		I. Versuch		I. Versuch	
101,29	− 0,018	81,87	− 0,016	61,3	− 0,030	75,17	0,045	63,51	1,365
102,68	0,003	83,21	− 0,027	62,05	− 0,005	76,26	0,053	64,36	1,381
106,13	0,015	86	− 0,017	64,19	− 0,004	78,71	0,076	66,2	1,427
313,12	0,090	303,77	0,023	239,25	0,079	313,35	0,288	232,41	2,945
328,57	0,065	326,34	0,050	250,81	0,083	327,81	0,291	242,93	3,055
345,22	0,074	343,14	0,026	263,32	0,128	343,61	0,316	254,6	3,147
357,13	0,076	354,71	0,060	272,25	0,147	360,8	0,355	262,77	3,220
484,75	0,132	502,35	0,136	421,79	0,332	373,01	0,384	408,98	3,946
506,09	0,128	524,03	0,198	431,66	0,350	496,13	0,549	436,95	4,105
554,97	0,174	574,32	0,284	451,25	0,406	517,72	0,582	457,14	4,269
603,33	0,176	623,97	0,338	472,53	0,506	567,38	0,675	479,52	4,271
665,14	0,190	638,57	0,376	496,36	0,536	616,37	0,732	495,32	4,463
723,25	0,242	694,15	0,461	512,95	0,603	626,46	0,793	566,52	4,759
756,3	0,296	725,59	0,554	575,79	0,795	656,62	0,846	614,36	5,051
767,02	0,284	760,59	0,602	599,37	0,895	689,87	0,870	671,49	5,401
Rev. Versuch		c) 638,6	0,372	625,28	0,961	713,48	0,892	704,43	5,562
639,41	0,191	c) 693,94	0,491	653,4	1,072	731,64	0,944	727,52	5,713
582,05	0,188	c) 725,63	0,543	684,12	1,223	750,23	0,987	566,17	4,816
495,57	0,158	c) 760,43	0,615	718,26	1,310	645,01	0,828	h) 565,82	4,872
308,76	0,066	Rev. Versuch		742,34	1,402	g) 645,1	0,820	h) 613,77	5,137
294,4	0,066	678,08	0,446	Rev. Versuch		g) 750,22	0,989	h) 670,85	5,480
159,30	− 0,003	616,37	0,296	637,48	1,071			h) 703,79	5,643
151,41	0,032	535,84	0,256					h) 727,07	5,769

		388,81	0,064	454,18	0,487	527,86	0,710	554,97	4,828
II. Versuch		225,25	– 0,005	277,92	0,293	461,57	0,593	506,7	4,663
238,05	0,042	208,16	– 0,036	252,25	0,279	311,77	0,423	444,7	4,297
249,69	0,051	111,31	– 0,063	137,62	0,163	276,09	0,406	280,37	3,648
262,43	0,036	108,16	– 0,059	130,89	0,173	154,04	0,249	268,01	3,552
271,45	0,039			e) 131,83	0,045	146,41	0,272	149,03	2,349
454,05	0,084	II. Versuch		69,31	0,075	76,99	0,181	142,1	2,310
497,92	0,121	65,9	– 0,012	68,41	0,053	75,99	0,158	77,56	1,634
523,23	0,127	66,95	– 0,022	67,46	0,041	74,90	0,150	76,51	1,610
541,18	0,137	69,14	– 0,008					75,52	1,594
b) 443,24	0,120	277,7	– 0,003	II. Versuch		II. Versuch		i) 76,73	1,436
b) 453,91	0,106	291,11	0,016	55,65	– 0,044	209,75	0,217	i) 77,87	1,441
b) 497,58	0,167	305,82	0,028	56,34	– 0,022	220,07	0,206	i) 78,97	1,456
b) 523,09	0,144	316,28	0,040	f) 55,73	– 0,054	231,29	0,202	40,81	1,002
		d) 277,63	0,006	f) 56,47	– 0,039	239,16	0,216	40,21	1,002
		d) 291,24	– 0,002	f) 58,27	– 0,020	417,95	0,389	k) 40,21	1,002
		d) 306	0,007	248,13	0,019	436,95	0,430		
		d) 316,36	0,032	259,69	0,095	457,94	0,473	II. Versuch	
		441,92	0,109	273,05	0,077	481,21	0,477	191,98	2,669
		461,11	0,144	282,37	0,089	497,61	0,505	201,19	2,741
		505,53	0,200	413,87	0,308			207,57	2,810
		531,09	0,224	432,51	0,375	Rev. Versuch		354,4	3,653
		595,24	0,310	453,2	0,429	407,53	0,492	370,09	3,749
		647,02	0,395	475,78	0,493			387,39	3,849
		708,88	0,532	491,64	0,562			406,47	3,934
		744,72	0,563	534,33	0,643			419,78	4,022
		762,42	0,610	580,34	0,786			354,25	3,679
				666,82	1,088			l) 353,87	3,731
		Rev. Versuch		689,15	1,174			l) 369,46	3,838
		676,33	0,473					l) 386,86	3,921
		581,43	0,278	Rev. Versuch				l) 405,79	4,020
		529,69	0,264	606,21	0,916			l) 419,3	4,083
		463	0,184	534,33	0,643			353,67	3,761
		286,56	0,066						
		259,99	0,067						

thermen hervorgerufen wurden. Aus dem Blindversuch der Tab. 8 geht aus der Kolonne 8 hervor, daß die eingeleitete Gasmenge durch dreimaliges Bestimmen von Volumen und Druck festgestellt wurde. Da dabei das Volumen verkleinert wurde, war dadurch die eben beschriebene Methode angewandt worden. Die 8. Kolonne des Blindversuchs der Tab. 8 zeigt deutlich, daß die Werte willkürlich schwanken, daß also Stickstoff vom Fett nicht absorbiert wird. Auf dieselbe Weise wurde auf Grund der Volumenbestimmungen festgestellt, daß die Absorption von H_2, O_2, NO und CH_4, falls sie überhaupt vorhanden ist, so gering ist, daß sie auf den Verlauf der Adsorptionsisothermen keinen Einfluß hat. Bei CO und N_2O sprechen die Volumenbestimmungen für eine Löslichkeit dieser Gase im Ramsayfett. Daß sie aber gering ist, geht daraus hervor, daß der systematische Gang in den Volumenbestimmungen nicht bei allen Messungen in Erscheinung tritt, sondern durch die Ablesefehler verdeckt wird. Etwas größer ist die Absorption von CO_2, wobei jedoch der systematische Gang bei den meisten Bestimmungen innerhalb der Meßgenauigkeit liegt. Nur bei C_2H_6, C_3H_8 und SO_2 verlaufen die Adsorptionsisothermen, die man bei Anwendung der Korrektion erhalten würde, etwas höher als die Kurven II, III und V der Fig. 10. Bei der großen Adsorption dieser Gase ist die prozentuale Änderung nur sehr gering. Aus der Reproduzierbarkeit der Versuche bei den einzelnen Gasen kann man schließen, daß das Ramsayfett die absorbierten Gase wieder abgibt.

Nach diesen Ausführungen wird der eigenartige Verlauf der Adsorption von CH_4, C_2H_6 und C_3H_8 in dem Druckbereich bis zu etwa 200 mm durch die verschieden starke Absorption durch das Ramsayfett verursacht. Daß die gegen die Abszissenachse konvexe Krümmung der Adsorptionsisothermen nicht allein auf die Absorption der Kohlenwasserstoffe durch das Fett zurückzuführen, sondern in einer Eigenschaft der Kohlenwasserstoffmoleküle zu suchen ist, zeigen die Adsorptionsversuche bei geringen Drucken, wie sie in den ersten Zeilen am Kopfe der Tab. 8 angegeben sind. Hier kann die Löslichkeit der Gase im Ramsayfett keine Rolle gespielt haben, da das Meßvolumen etwa 6 mal so groß ist wie das tote Volumen im Adsorptionsgefäße, die Druckänderungen, die eintreten, wenn das Gas aus dem Meßvolumen in das Adsorptionsgefäß eingelassen wird, nur gering sind. Daß dies tatsächlich der Fall ist, zeigen die

Adsorptionsversuche bei geringen Drucken am SO_2, die im nächsten Abschnitt beschrieben werden. Trotzdem SO_2 vom Fett ebenso stark absorbiert wird wie C_3H_8, so war bei SO_2 bei geringen Drucken eine Adsorption gut meßbar; die geringe Adsorption der Kohlenwasserstoffe bei Drucken bis etwa 200 mm ist demnach reell.

Nach der Kurve III der Fig. 10 verläuft die gestrichelt gezeichnete Reversibilitätskurve beim Propan über der Adsorptionsisothermen; demnach scheint ein Teil des Gases irreversibel gebunden zu sein. Die Irreversibilität geht jedoch stark zurück, wie es die mit e bezeichnete Messung des I. Propanversuchs zeigt, durch die die vorhergehende Messung $1^1/_2$ Stdn. später wiederholt wurde, dies ist auch an der gestrichelt gezeichneten Irreversibilitätskurve IV der Fig. 10 zu sehen. Diese geringe Irreversibilität wird zum Teil wahrscheinlich auf eine Löslichkeit im Fett zurückzuführen sein, da sie bei Gasen auftritt, die vom Fett gelöst werden, jedoch müssen noch andere Faktoren eine Rolle spielen, da eine Irreversibilität bei CO_2 nicht beobachtet wurde.

Adsorptionsversuche mit N_2O und SO_2

Um die Adsorptionsisothermen von N_2, H_2, CO_2, CO, O_2 und NO zu ergänzen, wurden Versuche mit N_2O und SO_2 angestellt, da hier wegen des hohen Siedepunktes eine größere Adsorption erwartet werden konnte. Das NaCl-Pulver wurde nach den Versuchen mit den Kohlenwasserstoffen bei 480° entgast, wobei eine sehr geringe Gasmenge, die kaum 1 Proz. der Oberfläche bedecken konnte, abgegeben wurde. Die Versuche mit N_2O gibt Tab. 8 unter d und Kurve IV in Fig. 10 wieder. Eine Adsorption bei geringen Drucken ist nicht meßbar. Die mit g bezeichneten Meßreihen beim I. Versuch, durch die die vorhergehenden Messungen nach $^3/_4$ Stunden wiederholt wurden, zeigen, daß sich das Adsorptionsgleichgewicht sofort einstellt, und daß kein Hineindiffundieren des Gases in das NaCl stattfindet. Die gestrichelt gezeichnete Reversibilitätskurve verläuft über der Adsorptionsisothermen. Daß diese Irreversibilität zurückgeht, folgt aus der Adsorptionsisothermen des II. Versuchs, die mit der des I. Versuchs zusammenfällt und die unter ihr verlaufen müßte, falls eine Irreversibilität vorhanden gewesen wäre.

Die Schwefeldioxydversuche sind in Tab. 8 unter c und in

Fig. 10 als Kurve V dargestellt. Die Versuche bei geringen Drucken sind die ersten Messungen, wo eine Adsorption durch den Mc Leod nachgewiesen werden konnte. Die 8 Werte liegen auf einer gegen die Abszissenachse schwach konvex gekrümmten Kurve. Aus der Größe der adsorbierten Mengen erkennt man, daß nur ein geringer Bruchteil der Oberfläche bedeckt ist. Die Adsorptionsisotherme, bei der im Verhältnis zu den Kurven I bis IV die adsorbierte Gasmenge auf den vierten Teil verkleinert wurde, hat gegen die Abszissenachse eine konkave Krümmung. Aus den mit h bezeichneten Messungen, durch die 20 Minuten später die vorhergehenden wiederholt wurden, geht hervor, daß sich das Adsorptionsgleichgewicht dem größten Betrage nach augenblicklich einstellt. Dasselbe folgt aus den mit dem Buchstaben l bezeichneten Messungen, die nach $1^1/_2$ Stunden noch einmal gemacht wurden; die in diesen Zeiten erfolgte Änderung ist, wenn auch gering, doch noch gut meßbar. Bei Gasen, die stark adsorbiert werden, ist zum Einstellen das Adsorptionsgleichgewicht eine gewisse Zeit notwendig. Wie die mit i und k bezeichneten Messungen der Tab. 8, durch die die vorhergehenden nach 11 bzw. $^1/_4$ Stunden wiederholt wurden, zeigen, und was auch aus der gestrichelt gezeichneten Reversibilitätskurve hervorgeht, wird SO_2 reversibel adsorbiert.

5. Adsorptionsversuche mit Wasserdampf

Die Methode, nach der die Adsorptionsisotherme gewonnen werden sollte, war folgende. Der Hahn h_1 am Manometerrohr r_2 der Fig. 6 wurde geschlossen, die Vorvakuumpumpe in Betrieb gesetzt und durch vorsichtiges Öffnen des Hahnes h_1 das Quecksilber im Manometerrohr r_2 langsam steigen gelassen. War das Meßrohr r_1 ebenfalls evakuiert, so wurde die Quecksilberbirne so tief gestellt, daß die Verbindung zwischen den Rohren r_1 und r_3 frei von Quecksilber war, worauf die Apparatur einschließlich des Rohres r_2 aufs Hochvakuum gebracht wurde. Wurde nun die Quecksilberbirne gehoben, so konnte das ganze Meßrohr r_1, also ein größeres Volumen, mit Wasserdampf gefüllt und der Druck direkt abgelesen werden, da das Manometerrohr r_2 vollständig gasfrei war. Während des Versuches konnte nachgeprüft werden, ob das Manometerrohr r_2 gasfrei geblieben war, indem das Meßrohr r_1 evakuiert und das Volumen des Manometerrohres durch Heben der Quecksilberbirne verkleinert wurde, so daß ein Druckunterschied in beiden Rohren leichter abzulesen war. Das Rohr r_5 war mit Wasser gefüllt und konnte durch die Hähne h_8 und h_9 von der Apparatur abgeschlossen werden. Um im Meßrohr r_1 weit vom Sättigungsdrucke zu messen, wurde nach Schließen des Hahnes h_6 und Öffnen der Hähne h_8 und h_9 der Raum zwischen diesen Hähnen mit Wasserdampf gefüllt und dann nach Schließen des Hahnes h_8 und Öffnen des Hahnes h_6 mit dem Meßrohr r_1 verbunden, worauf nach Zudrehen des Hahnes h_3 Volumen und Druck im Meßrohr dreimal bestimmt wurde, indem das Volumen des Meßrohres durch Senken der Quecksilberbirne vergrößert wurde. Das Meßrohr r_1 wurde mit dem Adsorptionsgefäß verbunden, der Wasserdampf durch Heben der Quecksilberbirne in das Adsorptionsgefäß hineingedrückt und dabei die Adsorption durch 3 Messungen festgestellt. Nach Schließen des Hahnes h_2 und Senken der Quecksilberbirne wurde von neuem gemessen. Betrug so der Druck im Adsorptionsgefäß einige Millimeter, so wurde der Raum bis zum Hahn h_3 mit Wasserdampf gefüllt und nach Schließen des Hahnes h_8 mit dem Meßrohr verbunden. So wurde 11 mal Wasserdampf in einer Gesamtmenge von 6,682 ccm eingeleitet, wovon 5,216 ccm adsorbiert wurden, bis sich im Adsorptionsgefäß ein Druck von 11,22 mm einstellte. Aus den Dampfdruckmessungen von Speranski[1]) wurde der Dampfdruck der Kochsalzlösung bei 18° extrapoliert und etwa zwischen 11,15—11,35 mm gefunden, in Übereinstimmung mit dem Wert 11,22. Daß sich der Sättigungswert eingestellt hat, ging daraus hervor, daß bei diesem Drucke trotz Einleitens weiteren Wasserdampfes der Druck nicht gesteigert werden konnte. Die Kurve, die dabei erhalten wurde, ist in Fig. 11 mit I bezeichnet. Die drei Adsorptionsmessungen nach jedem Einleiten von Wasserdampf lagen übereinander statt schräg nebeneinander und wiesen auf einen Fehler in dieser Methode hin, der in dem Einfluß der Glaswände gefunden und durch folgenden Versuch bestätigt wurde: Nachdem der Wasserdampf in das Adsorptionsgefäß hineingedrückt und der Hahn h_2 geschlossen war, wurde die Quecksilberbirne gesenkt und der sich einstellende Druck abgelesen, der bedeutend größer war, als er nach dem Boyleschen Gesetz hätte sein dürfen, und sich nicht viel von dem Druck vor dem Senken der Quecksilberbirne unterschied.

---

[1]) Landolt-Börnstein, S. 1392.

Die Methode wurde nun so abgeändert, daß das Hineindrücken des Wasserdampfes in das Adsorptionsgefäß unterblieb, indem durch entsprechendes Öffnen und Schließen der Hähne h_2 und h_3 der Versuch aufgenommen wurde, der in Fig. 11 als Kurve II gezeichnet ist und Sättigung zeigt. Daß beide Kurven falsch sind — bei der Kurve I ist die adsorbierte Wasserdampfmenge zu gering, bei der Kurve II tritt zu der zu geringen adsorbierten Wasserdampfmengen noch ein falscher Verlauf hinzu —, ging aus den Reversibilitätsversuchen hervor, von denen einer in Tab. 9 und in Fig. 11 als Kurve III wiedergegeben

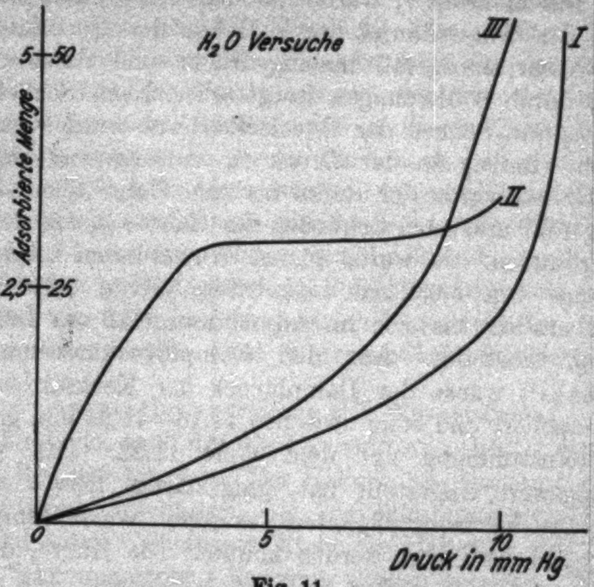


Fig. 11

Tabelle 9

Wasserdampfversuch

Druck	Adsorptionsmenge	Druck	Adsorptionsmenge
9,87	48,45	3,09	5,98
9,37	42,38	2,59	4,36
9,07	36,52	1,89	3,21
8,72	30,87	1,4	2,37
7,43	20,90	1,2	1,62
6,48	16,79	0,75	0,67
5,73	13,14	0,65	0,28
4,68	10,24	0,4	0,00
3,79	7,89		

ist. Er wurde unter Zuhilfenahme des Mc Leodvolumens wie ein Reversibilitätsversuch ausgeführt und war in zwei weiteren Versuchen reproduzierbar, da diese Kurven mit der Kurve III der Fig. 11 vollständig zusammenfielen. Tatsächlich ist die Wassermenge, die das Kochsalz nach der Tab. 9 abgegeben hat, bedeutend größer, so daß die wirkliche Kurve viel steiler verläuft als die Kurve III, bei der die adsorbierten Mengen im Verhältnis zu den Kurven I und II zehnmal so klein gezeichnet sind. Das Kochsalz hält, selbst wenn es bei Zimmertemperatur längere Zeit entgast wird, noch eine Wasserdampfmenge von 8,3 ccm zurück, wie es beim Entgasen des NaCl bei 480° nach diesen Versuchen festgestellt wurde. Ein größerer Einfluß ist in der Art der Versuchsführung, durch die die Tab. 9 gewonnen wurde, zu suchen. Wird nämlich der Wasserdampf aus dem Meßrohr und Mc Leod weggepumpt, so werden ebenfalls die Glaswände von Wasser frei, die aber, falls das Adsorptionsgefäß mit dem Meßvolumen verbunden wird, Wasser wieder adsorbieren. Wie bei der Besprechung der ersten Methode erwähnt ist, ist die Wassermenge, die auf den Glaswänden niedergeschlagen ist, groß im Verhältnis zu der, die sich im Meßrohr befindet. Es ist versucht worden, den Einfluß der Glaswände durch Blindversuche abzuschätzen, was nicht zum Ziele geführt hat.

Aus diesen Ausführungen erkennt man, daß sich infolge Kondensation von Wasserdampf auf Glas und anderen Körpern die volumenometrische Methode nicht dazu eignet, um die Adsorption von Wasserdampf zu messen. Die in der Tab. 9 adsorbierte Wassermenge reicht aus, um etwa 10—15 Schichten zu bilden, deren Anzahl in Wirklichkeit größer ist. Die Adsorption wächst mit dem Druck erst langsam, bei größeren Drucken sehr stark an. Ist der Sättigungsdruck einer gesättigten Kochsalzlösung erreicht, so dient die zugeführte Wasserdampfmenge dazu, um das Kochsalz aufzulösen.

6. Adsorption von N_2, O_2 und CO_2 an wäßriger NaCl-Lösung

Nach den Ausführungen im vorigen Abschnitt kann man aus der Einstellung des Sättigungsdruckes schließen, daß sich um die NaCl-Kristalle eine gesättigte Kochsalzlösung ausbildet. Da die Oberfläche der Kochsalzlösung groß war, war es möglich, die Gasbindung, die hier in einer Adsorption an der Oberfläche

Tabelle 10

a Stickstoffversuch an NaCl-Lösung		b Sauerstoffversuch an NaCl-Lösung		c Kohlendioxydversuch an NaCl-Lösung		d Schlußversuche mit CO_2 und N_2			
Druck	Adsorbierte Menge	Druck	Adsorbierte Menge	Druck	Adsorbierte Menge	Druck	Adsorbierte Menge	Druck	Adsorbierte Menge
I. Versuch		I. Versuch		I. Versuch		I. Versuch (CO_2)		III. Versuch (CO_2)	
H_2O : 9,07		H_2O : 8,97		H_2O : 8,21		78,51	−0,023	225,39	0,146
112,45	0,072	117,15	0,135	123,27	0,127	79	0,069	237,01	0,127
114,19	0,073	123,03	0,146	129,35	0,152	81,7	0,072	244,88	0,165
117,93	0,136	127,27	0,146	133,84	0,149	237,41	0,223	425,31	0,295
303,03	0,198	309,84	0,450	311,44	0,195	248,97	0,228	443,95	0,304
317,48	0,241	324,8	0,470	325,69	0,327	261,34	0,264	486,47	0,394
333,73	0,231	352,91	0,497	358,68	0,362	270,26	0,267	511,19	0,397
345,05	0,245	476,73	0,699	371,05	0,363	403,63	0,435	528,63	0,423
479,18	0,356	520,34	0,753	470,92	0,444	442,31	0,509		
523,33	0,367	612	0,939	491,65	0,443	464,75	0,520	Rev. Versuch	
576,67	0,379	665,59	0,972	538,8	0,529	480,6	0,544	433,48	0,326
596,66	0,370	729,69	1,055	585,56	0,565	661,47	0,733		
612,18	0,373	747,73	1,048	632,4	0,635	724,77	0,868	N_2-Versuch	
671,2	0,438			660,12	0,651	757,47	0,908	69,52	0,001
729,51	0,462	Rev. Versuch		690,13	0,690			70,77	−0,021
		678,68	1,070	723,42	0,768	Rev. Versuch		73,01	0,003
Rev. Versuch		597,28	[illegible]	748,69	0,775	661,35	0,751	263,66	0,037

556,45	0,298	475,61	0,843	Rev. Versuch		516,55	0,569	290,63	0,033
507,07	0,226	II. Versuch		673,48	0,694	473,34	0,503	300,5	0,052
443,12	0,157	234,14	0,031	593,13	0,548	II. Versuch (CO_2)		455,4	0,090
II. Versuch		245,56	0,031	515,76	0,412	274,25	0,248	475,74	0,044
226,79	0,095	258,12	0,023	472,8	0,321	287,46	0,270	521,49	0,111
237,85	0,094	266,9	0,039	430,95	0,235	302,17	0,261	567,35	0,062
250,07	0,081	424,58	0,069	384,4	0,127	312,23	0,306	628,66	0,112
258,59	0,093	443,42	0,046	II. Versuch		Erhitzen		683,99	0,102
418,8	0,172	463,56	0,094	240,8	0,029	274,47	0,218	750,13	0,147
457,38	0,177	486,30	0,076	253,11	0,023	287,93	0,206	766,43	0,124
504,13	0,174	511,11	0,069	261,58	0,057	302,48	0,221	Rev. Versuch	
511,43	0,187	528,71	0,088	426,56	0,169	312,7	0,247	715,39	0,131
a) 418,98	0,145	Vev. Versuch		445,3	0,179	491,64	0,389	613,86	0,115
a) 457,26	0,195	452,4	0,075	488,17	0,232	513,11	0,412		
a) 504,06	0,185	424,68	0,054	513,19	0,212	562,51	0,479		
a) 521,36	0,195			530,68	0,237	610,96	0,551		
Rev. Versuch				Rev. Versuch		Rev. Versuch			
418,98	0,145			466,01	0,155	536,55	0,450		
				426,83	0,132	481,53	0,384		
				388,75	0,100	438,66	0,352		
				354,76	0,034	391,16	0,250		

und aus einer Absorption bestand, festzustellen. Gleichzeitig konnten durch diese Versuche, da sie mit Stickstoff, Sauerstoff und Kohlendioxyd ausgeführt wurden, die Verhältnisse geklärt werden, die auftreten, falls Natriumchlorid atmosphärischer Luft ausgesetzt wird.

Der Wasserdampfdruck wurde so gewählt, daß, falls die Luft bei einer Temperatur von 18° denselben Wasserdampfdruck hätte, die relative Feuchtigkeit etwa 50—60 Proz. betragen würde, also ein Sättigungsgehalt, wie er in der Atmosphäre meistens vorkommt. Gleichzeitig sollte dadurch, daß der Dampfdruck 2—3 mm vom Sättigungsdruck entfernt blieb, vermieden werden, daß sich in den trotz des großen toten Volumens zwischen den NaCl-Körnern vorhandenen Kapillarräumen zuviel Wasser ansammelte. Nach Einleiten des Wasserdampfes wurde das Meßrohr evakuiert, um die Glaswände und das Quecksilber von Wasserdampf zu befreien, und darauf der Versuch angestellt, indem Gase in das Adsorptionsgefäß eingeleitet wurden. Bei der Durchrechnung des Versuchs wurde das Volumen des niedergeschlagenen Wasserdampfes, das von der Größenordnung einiger Hundertstel Kubikzentimeter sein konnte, nicht berücksichtigt, so daß die adsorbierten Gasmengen etwas größer sind. Dieser Mehrbetrag ist jedoch nicht viel größer als die Meßfehler.

Der Versuch mit Stickstoff ist als I. Versuch in Tab. 10 unter a angegeben. Der Druck des Wasserdampfes betrug 9,07 mm. Die Tabelle zeigt, daß die gebundene Stickstoffmenge größer ist, als die Adsorption an reinem Natriumchlorid. Da die Absorption von Stickstoff in wäßrigen Salzlösungen nicht untersucht ist, läßt sich nicht die Frage entscheiden, wie sich die Gasbindung auf die Adsorption an der Oberfläche und die Absorption in der NaCl-Lösung verteilt. Die Kurve des I. Versuchs der Tab. 10 unter a ist eine Gerade. Die Kurve des Reversibilitätsversuches liegt unter der Adsorptionsisothermen, so daß auch Wasserdampf sich von der Oberfläche löst. Nach diesem Versuch wurde das NaCl-Pulver bei Zimmertemperatur entgast und darauf der II. Versuch unter a mit Stickstoff angestellt. Die Adsorption ist geringer als beim I. Versuch, jedoch größer als die Adsorption an wasserfreiem Natriumchlorid, da an dem Pulver trotz des Entgasens bei Zimmertemperatur noch Wasserdampf gebunden ist, wie ein Erhitzen des NaCl nach diesen Versucchen, wobei etwa 8,8 cm Gas abgegeben wurden, zeigte. Daß diese Gasmenge hauptsächlich aus Wasserdampf bestand, geht daraus hervor, daß, während im Meßrohr r_1 sich ein Druck von 1 mm einstellte, am Mc Leod ein Druck von 0,08 mm abgelesen wurde. Da sich der Wasserdampf nicht nur an der Oberfläche, sondern wegen der Auskristallisation des NaCl in diesen Schichten befinden kann und deshalb für eine monomolekulare Schicht nicht ausreicht, wird man den Schluß ziehen dürfen, daß bei dem II. Versuch nicht nur die Lösung, sondern auch das NaCl selbst adsorbiert. Wie die mit a bezeichneten Messungen, durch die die vorhergehenden nach 2 Stunden wiederholt wurden, zeigen, stellt sich das Adsorptionsgleichgewicht sofort ein. Aus dem Vergleich des I. und II. Versuchs wird man schließen können, daß Stickstoff von der Lösung absorbiert wird. Aber selbst unter der Annahme, daß der gesamte Stickstoff nur von der Oberfläche der Lösung festgehalten wird, bedeckt sich die Oberfläche einer wäßrigen NaCl-Lösung nur in einem geringen Betrage mit Stickstoff.

Nach diesen Versuchen wurde das Pulver bei Zimmertemperatur entgast, dann zweimal Wasserdampf bis zu Drucken von 8—10 mm eingeleitet und dann evakuiert, um das NaCl auf diese Weise von Stickstoff zu befreien. In Tab. 10 sind unter b die Versuche mit Sauerstoff dargestellt. Der Druck des Wasserdampfes betrug 8,97 mm. Wie der I. Versuch zeigt, ist die Adsorption durch die Lösung 3—4mal so groß wie an nicht mit Wasser bedecktem NaCl. Ebenso wie beim Stickstoff muß man aus diesem Versuch schließen, daß die Oberfläche einer wäßrigen NaCl-Lösung sich nur zum Teil mit Sauerstoff bedeckt, selbst unter der Annahme, daß der Sauerstoff nur von der Oberfläche der Lösung gebunden wird. Da nach Untersuchungen von Geffken[1]) und Winkler[2]) Sauerstoff von wäßrigen NaCl-Lösungen aufgenommen wird, so ist die Bedeckung der Oberfläche mit Sauerstoff noch geringer. Ein eigenartiges Verhalten zeigt die Reversibilitätskurve, die im Gegensatz zu den entsprechenden N_2- und den gleich zu besprechenden CO_2-Versuchen über der Adsorptionsisothermen verläuft. Dies weist auf eine starke Bindung von Wasser-Sauerstoff an das NaCl hin und erklärt, weshalb Wasser von Glaswänden usw. schwer abgegeben wird, da es mit Sauerstoff zusammen zum Teil irreversibel gebunden ist. Da jedoch dieser Schluß auf Grund eines einzigen Versuchs gemacht worden ist, so müssen weitere Versuche zur Prüfung angestellt werden. Durch diese Irreversibilität ist die geringe Adsorption von Sauerstoff beim II. Versuch erklärlich, der angestellt wurde, nachdem das Pulver bei Zimmertemperatur entgast war. Die Oberfläche war wahrscheinlich zum Teil mit Sauerstoff bedeckt.

---

[1]) Landolt-Börnstein, Geffken, Ztschr. f. angew. Chem. **24**. S. 341, 831. 1911.

[2]) Landolt-Börnstein, Winkler, Ztschr. f. phys. Chem. **49**. S. 257. 1904.

Die CO_2-Versuche, bei denen der Wasserdampfdruck 8,21 mm betrug, stehen in Tab. 10 unter c. Der I. Versuch zeigt, daß die Adsorption von CO_2 durch die Lösung geringer ist als an dem Natriumchlorid, das mit Wasserdampf nicht in Berührung gekommen ist. Obwohl die Löslichkeit von CO_2 in wäßrigen NaCl-Lösungen nicht gemessen ist, wird man nach den Tabellen von Landolt-Börnstein[1]), da sämtliche Salzlösungen eine größere Absorption von CO_2 angeben, den Schluß ziehen dürfen, daß auch eine wäßrige NaCl-Lösung CO_2 stark aufnimmt im Gegensatz zu O_2, dessen Absorption etwa 20 mal geringer ist. Daraus folgt, daß die Oberfläche einer wäßrigen NaCl-Lösung CO_2 nur in geringem Betrage adsorbiert. Wurde das Pulver nach dem I. Versuch bei Zimmertemperatur entgast und darauf ein Adsorptionsversuch mit CO_2 II. Versuch der Tabelle 10 unter c angestellt, so nahm die adsorbierte Gasmenge im Verhältnis zum I. Versuch noch mehr ab.

Zugleich mit diesen Versuchen sind die Vorgänge geklärt, die an der Oberfläche von NaCl auftreten, falls das Salz der Einwirkung atmosphärischer Luft ausgesetzt ist. Es schlägt sich auf der Oberfläche Wasser nieder, das mit dem NaCl eine Lösung bildet, in der von den Bestandteilen der Luft vor allem Sauerstoff vorhanden ist. Das von der Oberfläche dieser Lösung adsorbierte Gas bedeckt nur einen geringen Teil von ihr.

7. Schlußversuche mit CO_2 und N_2

Nachdem nach diesen Versuchen das Pulver durch Erhitzen auf 480° entgast war, wurden Adsorptionsversuche mit CO_2 und N_2 angestellt, um folgende Fragen zu prüfen:

---

1) Landolt-Börnstein, S. 770–771.

1. Durch das Behandeln mit Wasserdampf hatte die Oberfläche, da sich das Natriumchlorid an der Oberfläche gelöst und dann wieder ausgeschieden hatte und noch erhitzt worden war, ihre Beschaffenheit geändert. Interessant war es nun festzustellen, welchen Einfluß diese Veränderung auf die Adsorption hatte. Zu berücksichtigen war dabei, daß die vor dem Behandeln mit H_2O infolge der Methode zur Herstellung des Pulvers unregelmäßige Oberfläche durch das Auflösen und Auskristallisieren sich verkleinert und dazu die ganz feinen Kristalle sich vollständig aufgelöst hatten.

2. Wie aus Versuch II der Tab. 9 unter b und der Kurve III der Fig. 9 hervorgeht, war beim Erhitzen in CO_2 eine Gasabgabe festgestellt worden. Um zu entscheiden, ob sie beim abermaligen Erhitzen eintrat, wurde der Versuch wiederholt.

3. Durch einen Stickstoffversuch sollte nachgeprüft werden, ob das Volumen des Adsorptionsgefäßes trotz des Erhitzens auf 480° dasselbe geblieben war. Stickstoff war deshalb geeignet, da die Versuche gezeigt hatten, daß bei der geringen Adsorption von Stickstoff durch NaCl Veränderungen der Oberflächenbeschaffenheit und der Größe der Oberfläche auf den adsorbierten Betrag nicht von wesentlichem Einfluß sein würden, so daß beträchtliche Unterschiede in der Adsorption auf Änderungen des Volumens des Adsorptionsgefäßes zurückgeführt werden könnten.

Aus dem Stickstoffversuch der Tab. 10 unter d kann man entnehmen, daß die Adsorption geringer geworden ist. Während nach den bisherigen Stickstoffversuchen eine Adsorption von 0,19—0,21 ccm bei 700 mm Druck gefunden wurde, betrug sie bei diesem Versuch 0,15 ccm. Da diese Abnahme zum Teil einer Änderung in der Oberflächenbeschaffenheit und einer Verkleinerung der Oberfläche zuzuschreiben ist, so ist der Schluß erlaubt, daß sich das Volumen des Adsorptionsgefäßes durch das Erhitzen auf 480° nicht geändert hat. Wie schon berichtet worden ist, ist dies durch den Blindversuch der Tab. 8 bestätigt worden.

Aus dem I. CO_2-Versuch der Tab. 10 unter d folgt, daß, verglichen mit den bisherigen CO_2-Versuchen, die Adsorption ebenfalls geringer geworden ist. In dem II. CO_2-Versuch wurde das Natriumchloridpulver in CO_2 erhitzt. Die abgegebene Gasmenge war äußerst klein, die, wie ein Vergleich entsprechender Zahlen der acht ersten Messungen zeigt, immer im gleichen

Sinne zum Ausdruck kommt, jedoch grenzt der Unterschied an die Ablesefehler, so daß man den Schluß ziehen darf, daß CO_2 auf Natriumchlorid nicht einwirkt. Nach diesem Versuch wurde das Pulver bei Zimmertemperatur entgast, worauf der III. CO_2-Versuch der Tab. 10 angestellt wurde. Gegenüber dem I. Versuch ist die Adsorption gesunken; die Oberflächenbeschaffenheit hat sich somit geändert. Bei diesem Versuch sind bei 700 mm Druck 0,61 ccm CO_2 adsorbiert worden, während der adsorbierte Betrag nach den Versuchen der Tab. 6 etwa zu 1,25 ccm gefunden wird. Diese Zahlen sprechen dafür, daß die Abnahme der Adsorption nicht allein auf eine Verringerung der Oberfläche, sondern auch auf eine Änderung der Oberflächenbeschaffenheit zurückzuführen ist.

IX. Diskussion der Versuchsresultate

Die Versuche zeigen, daß die Adsorption von Gasen an Salzkristallen ebenso wie die Adsorption an dem amorphen Körper Glas und dem Metall Silber gering ist. Schätzt man die Oberfläche des NaCl-Pulvers auf Grund der Oberflächenbestimmungen von Glas und Silber ab, so wird man selbst beim SO_2 eine monomolekulare Schicht annehmen; bei den übrigen Gasen ist die Bedeckung kleiner. Die Reversibilität der Adsorption bei sämtlichen Gasen weist auf eine reine Adsorption hin; eine Diffusion von Gasen in das NaCl bei Zimmertemperatur ist nicht beobachtet worden. Vergleicht man die Adsorptionsisothermen miteinander, so verlaufen die Kurven von CH_4, C_2H_6, C_3H_8 und N_2O konvex gegen die Abszissenachse, während die Krümmung von SO_2 entgegengesetzt ist. Beim Kohlendioxyd zeigt die Adsorptionsisotherme an nicht erhitztem NaCl eine schwache konkave Krümmung gegen die Abszissenachse; dagegen sind die Kurven an erhitztem NaCl gerade Linien, wie es auch bei den Adsorptionsisothermen von H_2, N_2, CO, O_2 und NO der Fall ist. Die schwach konvexe Krümmung bei CO ist wahrscheinlich auf eine Löslichkeit des Gases im Ramsayfett zurückzuführen, nicht dagegen bei den Kohlenwasserstoffen und N_2O, bei denen dieser Verlauf in einer Eigenschaft des adsorbierten Moleküls begründet ist. Diese Einteilung der Kurven erklärt nun, weshalb bei geringen Drucken eine Adsorption nur bei SO_2 gemessen wurde, dagegen nicht bei C_3H_8, trotzdem die Siedepunkte dieser zwei Gase sich nicht viel voneinander unterschieden. Bei den Versuchen bei geringen Drucken kommt, wie schon gezeigt worden ist, ein Einfluß des Fettes nicht in Frage. Es ergibt sich somit der Satz, daß Gase, deren Adsorptionsisothermen konvex gegen die Abszissenachse verlaufen oder gerade sind, bei niedrigen Drucken sehr gering adsorbiert werden im Gegensatz zu den Gasen, deren Adsorptionsisotherme konkav gegen die Abszissenachse ist.

Im allgemeinen steigt die adsorbierte Gasmenge mit dem Siedepunkte des Gases an; so zeigt Wasserstoff bei seinem tiefen Siedepunkte die kleinste, SO_2 die größte Adsorption an, wie ein Vergleich der Zahlen in Tab. 11, wo die adsor-

Tabelle 11

	Art des Adsorptivs	Adsorbierte Menge bei 700 mm Druck	Bemerkungen
1	H_2	0,11	Adsorption an nicht erhitztem NaCl
2	„	0,12	Adsorption an erhitztem NaCl
[3	„	0,24	Erhitzen des Pulvers in H_2]
4	„	0,10	Versuch nach dem Erhitzen in H_2 u. Entgasen bei Zimmertemperatur
5	N_2	0,19	Adsorption an nicht erhitztem NaCl
6	„	0,21	Adsorption an erhitztem NaCl
[7	„	0,22	Erhitzen des Pulvers in N_2]
8	„	0,19	Versuch nach dem Erhitzen in N_2 und Entgasen bei Zimmertemperatur (extrapoliert)
9	„	0,15	Versuch nach dem Behandeln mit Wasserdampf und dem darauffolgenden Entgasen bei 480°
10	CO	0,31	Adsorption an nicht erhitztem NaCl
11	O_2	0,16	Adsorption an nicht erhitztem NaCl
12	„	0,30	Adsorption an erhitztem NaCl
[13	„	0,29	Erhitzen des Pulvers in O_2]
14	„	0,19	Versuch nach dem Erhitzen in O_2 und Entgasen bei Zimmertemperatur (extrapoliert)
15	CH_4	0,23	Adsorption an erhitztem NaCl
16	NO	0,23	Adsorption an nicht erhitztem NaCl
17	C_3H_8	0,49	Adsorption an erhitztem NaCl
18	N_2O	0,89	Adsorption an erhitztem NaCl
19	CO_2	2,27	Adsorption an nicht erhitztem NaCl
20	„	1,24	Adsorption nach dem I. Erhitzen von NaCl
21	„	1,28	Adsorption nach dem II. Erhitzen von NaCl
[22	„	1,64	I. Erhitzen des Pulvers in CO_2]
23	„	1,12	Versuch nach dem I. Erhitzen in CO_2 und Entgasen bei Zimmertemperatur (extrapoliert)

Tabelle 11 (Fortsetzung)

	Art des Adsorptivs	Adsorbierte Menge bei 700 mm Druck	Bemerkungen
24	CO_2	0,81	Versuch nach dem Behandeln mit Wasserdampf und dem darauffolgenden Entgasen bei 480°
[25	„	0,66	II. Erhitzen des Pulvers in CO_2]
26	„	0,61	Versuch nach dem II. Erhitzen in CO_2 und Entgasen bei Zimmertemperatur (extrapoliert)
27	C_3H_8	1,25	Adsorption an erhitztem NaCl
28	SO_2	5,29	Adsorption an erhitztem NaCl
29	N_2	0,45	Adsorption an wäßriger NaCl-Lösung
30	„	0,26	Adsorption an dem NaCl-Pulver, nachdem der eingeleitete Wasserdampf weggepumpt war (extrapoliert)
31	O_2	1,01	Adsorption an wäßriger NaCl-Lösung
32	„	0,11	Adsorption an dem NaCl-Pulver, nachdem der eingeleitete Wasserdampf weggepumpt war (extrapoliert)
33	CO_2	0,71	Adsorption an wäßriger NaCl-Lösung
34	„	0,37	Adsorption an dem NaCl-Pulver, nachdem der eingeleitete Wasserdampf weggepumpt war (extrapoliert).

bierten Gasmengen ausgedrückt in ccm bei 0° und 760 mm Druck, aus den Kurven bei 700 mm Druck wiedergegeben sind, anzeigt. Da die Größe der adsorbierten Gasmenge von der Oberflächenbeschaffenheit abhängt, kann man die Adsorption verschiedener Gase nur dann vergleichen, wenn die Oberflächenbeschaffenheit bei beiden Versuchen dieselbe war. Führt man dies bei H_2, N_2, CO, O_2, NO und CO_2 an nicht erhitztem NaCl in den Zeilen 1, 5, 10, 11, 16 und 19 der Tab. 11 durch, so erkennt man, daß die adsorbierte Gasmenge bei CO, verglichen mit den anderen Gasen, größer ist, als sie dem Siedepunkt nach zu erwarten ist, abgesehen von der Diskrepanz beim Sauerstoff, wo die Adsorption im Verhältnis zu dem Werte von Stickstoff hätte größer sein müssen. Dieser Abweichung wird man keine allzu große Bedeutung beilegen, da die Meßfehler bei der geringen Adsorption der beiden Gase einen bedeutenden Einfluß haben, die Differenz der Siedepunkte nicht groß ist und ein Vergleich der Zeilen 5—9 mit den Zeilen 11—14 der Tab. 11, der wegen der Änderungen in der Oberflächenbeschaffenheit im strengen Sinne nicht statthaft ist, zeigt, daß die Adsorption beim Sauerstoff größer ist als beim Stickstoff. Auch die übrigen Zeilen der Tab. 11 sprechen dafür, daß die adsorbierte Menge mit dem Siedepunkte wächst. Dies geht aus der Adsorption von CH_4, C_2H_6 und C_3H_8 hervor, da bei diesen Versuchen die Oberflächenbeschaffenheit dieselbe geblieben ist; dasselbe ergibt ein Vergleich von N_2O mit SO_2.

Es liegt nun nahe, die größere Adsorbierbarkeit des Kohlenoxyds auf seinen polaren Charakter zurückzuführen, dessen Einfluß jedoch im Vergleich zu der Adsorption von N_2, O_2 und NO nicht groß ist, so daß die Oberfläche selbst bei einem Dipol zu einem geringen Teil bedeckt ist. Auch bei den andern Dipolgasen bilden die adsorbierten Mengen höchstens eine monomolekulare Schicht.[1])

Aus den Versuchen dieser Abhandlung kann man den sicheren Schluß ziehen, daß die adsorbierte Gasmenge nicht nur von der Größe der Oberfläche, sondern auch von ihrer Beschaffenheit abhängt. Um in das Wesen der Adsorption einzudringen, wurde die Oberflächenbeschaffenheit Änderungen unterworfen und darauf die Adsorption beobachtet. Diese Versuche führten zu folgender Arbeitshypothese: Die reine Adsorption kommt durch dieselben Kräfte zustande, die zwischen den Molekülen im gasförmigen Zustande wirken und in der van der Waalsschen Gleichung in der Konstanten *a* zum Ausdruck kommen. Es tritt, falls ein Gasmolekül die Oberfläche eines Körpers trifft, eine Anziehungskraft derselben Art zwischen einem Molekül des Adsorbens und des Adsorptivs in Erscheinung. Das Molekül wird eine gewisse Zeit auf der Oberfläche verweilen[2]) und so eine Adsorption bedingen. Diese Molekularattraktion wird bei Gasen vom tiefen Siedepunkte gering und deshalb auch die Verweilzeit und Adsorption klein sein. Tatsächlich werden Glas, Silber und Kochsalz von den tief siedenden Gasen zu einem geringen Teil bedeckt, bei geringen Drucken ist die Adsorption nicht meßbar, trotzdem eine Bedeckung von etwa ein Tausendstel der Oberfläche hätte festgestellt werden können. Die Vorstellung, daß die van der Waalsschen Kräfte die Adsorption bedingen, führt dazu, daß die Adsorption mit dem Druck wächst und das Gas reversibel

---

1) K. Gerlach, Materie, Elektrizität, Energie. 2. Aufl. S. 38.

2) K. Langmuir, Journ. Americ. Chem. Soc. 40. S. 1361. 1198.

adsorbiert wird. Die Beobachtung, daß NaCl dauernd Gase abgab, trotzdem es nicht mit Wasserdampf in Berührung gekommen war, ist nicht auf eine Irreversiblität zurückzuführen, sondern rührt daher, daß es schwer ist, gasfreies Natriumchlorid herzustellen. Die Oberfläche ist gasfrei. Aus dem Innern wandern Gase zur Oberfläche, wo sie abgegeben werden und so eine Gasabgabe durch die Oberfläche vortäuschen. Zu dieser Adsorption durch die van der Waalsschen Kräfte kommt noch die durch andere Einflüsse, die entweder vom Adsorbens und Adsorptiv ausgehen, im letzten Falle etwa durch den Dipolcharakter des Gases oder seine chemische Affinität, die zu einer Chemosorption führt, wie sie in der Arbeit I am Silber bei der Adsorption von Luft beobachtet worden ist, bedingt wird.

Die van der Waalsschen Kräfte würden nun rein an einem idealen Kristallgitter zur Geltung kommen, die Adsorption würde in diesem Falle ihren kleinsten Wert annehmen. Sie wird vergrößert durch die Gitterstörungen an der Oberfläche eines Kristalls, von denen jeder ein gewisser Energiebetrag zukommt. Zu den van der Waalsschen Kräften kommen die diesen Energiebeträgen entsprechenden Kräfte hinzu. Unter Zuhilfenahme dieser Gitterstörungen wird es verständlich, weshalb die Adsorption von CO_2 nach dem I. Erhitzen so stark abgenommen hat, wie es die Zeilen 19 und 20 der Tab. 11 zeigen. Aus der Herstellung des Pulvers erklärt es sich, daß die Oberfläche des Natriumchlorids mit solchen Gitterstörungen geradezu bedeckt war und so die große Adsorption von CO_2 bedingte. Erhitzt man das NaCl, so gleichen sich die Störungen, vor allem die mit großen Energiebeträgen, aus, so daß die Adsorption sinken muß. Wurden nun die obersten Schichten der Kristalle des Pulvers gelöst und dann wieder auskristallisiert, so bildete sich eine Oberfläche mit wenig Gitterstörungen aus, so daß die Adsorption kleiner wurde. Aus den CO_2-Versuchen wird man den Schluß ziehen, daß die Energie der Gitterstörungen gering ist, so daß sie vor allem auf die Adsorption von Gasen von hohem Siedepunkte einwirken. Dieser Schluß geht aus der Konstanz der Adsorption bei den N_2-Versuchen nach den Zeilen 5—9 und den H_2-Versuchen nach den Zeilen 1—4 der Tab. 11 ebenfalls hervor. Die Energie der Gitterstörungen reicht nicht aus, um die Adsorption bei diesen Gasen merklich zu vergrößern. Aus dieser

Arbeitshypothese ist es erklärlich, weshalb die Adsorption selbst nach einem Erhitzen in H_2 und O_2, wo Gase in einem Betrage aufgenommen wurden, der genügte, um die Oberfläche zu verändern und ebenso nach dem Behandeln mit Wasserdampf, wie es aus den „II. Versuchen" der Tab. 10 unter a, b und c und aus dem N_2-Versuch unter d zum Ausdruck kommt, sich sehr wenig von der Adsorption an reinem NaCl unterscheidet. Die Anziehung zwischen dem Adsorptiv und dem Adsorbens, selbst wenn seine Oberfläche Veränderungen unterworfen ist, bleibt bei den tief siedenden Gasen fast dieselbe. Für diese Erklärung sprechen die Adsorptionsversuche der Arbeit I, nach der die Adsorption von H_2 und N_2 an Glas und Silber gering ist. Der Einfluß der individuellen Eigenschaften des Adsorbens kommt, gegenüber einem andern um so weniger zur Geltung, je tiefer das Adsorptiv siedet. Diese Arbeitshypothese macht es verständlich, daß auch bei Lösungen die Oberfläche nur zu einem geringen Betrage mit dem Adsorptiv bedeckt ist, da hier der Einfluß der Gitterstörungen fehlt.

Da die Versuche über die Adsorption von Wasserdampf, ebenso die Adsorptionsuntersuchungen an wäßrigen NaCl-Lösungen und gleichfalls die Erscheinungen, die auftreten, falls Natriumchlorid atmosphärischer Luft ausgesetzt ist, ausführlich besprochen sind, erübrigt sich eine Diskussion dieser Versuche. Hier soll nur bemerkt werden, daß sich mit der Methode, die hier angewandt wurde, um eine große Oberfläche einer Salzlösung herzustellen, die Adsorption an einer Wasseroberfläche durchführen läßt, indem man Wasserdampf auf einem Körper, der auf Wasser nicht einwirkt, etwa Silber, kondensieren läßt. Würde man das Wasser auf der Silberoberfläche zum Gefrieren bringen, so könnte man die Adsorption von Gasen an Eis untersuchen.

Zum Schlusse soll noch die Frage der Gasbeladung von NaCl behandelt werden. Wie zu Anfang dieser Abhandlung berichtet wurde, wurde das Ziel, die Versuche mit vollständig gasfreiem NaCl anzustellen, nicht erreicht, trotzdem das NaCl im Hochvakuum geschmolzen wurde. Für die Versuche war es nun wichtig zu wissen, ob die im NaCl enthaltenen Gase einen Einfluß auf die Adsorption gehabt hatten. Für die Tatsache, daß die Oberfläche vor dem Versuch gasfrei war, ist folgendes anzuführen: die Messungen sind reproduzierbar, die Adsorption von N_2 und H_2 bleibt dieselbe, gleichgültig, ob das NaCl erhitzt ist oder nicht, die Adsorption von N_2 und H_2 an einem Pulver, das mit Wasserdampf behandelt und dann bei Zimmertemperatur entgast war, wobei noch Wasserdampf an der Oberfläche gebunden blieb, unterscheidet sich nicht viel von der Adsorption an reinem NaCl und schließlich tritt, trotzdem das NaCl-Pulver beim Entgasen bei 480° 20 ccm Gas abgegeben hat, bei CO_2 keine Vergrößerung der Adsorption, wie sie erwartet worden ist, sondern eine Verkleinerung ein. Trotz der großen Gasabgabe beim Entgasen wird nach dem Erkalten keine Rückbindung beobachtet, woraus man schließen kann, daß die Gase aus dem Innern stammen, beim Erhitzen zur Oberfläche wandern und sich dort von ihr loslösen.

X. Zusammenfassung

1. Über die Ziele der Arbeit wird auf das entsprechende Kapitel verwiesen. Um ein Pulver aus Kochsalz, das als Vertreter der Salzkristalle gewählt wurde, mit wohldefinierter Oberflächenbeschaffenheit herzustellen, wurde das NaCl sorgfältig gereinigt, durch Schmelzen im Vakuum weitgehend entgast, wobei die abgegebenen Gase analysiert wurden und unter Stickstoff zu Pulver gemahlen, um es dem Einfluß von Sauerstoff, Wasserdampf und Staub nicht auszusetzen.

2. Die Adsorptionsversuche sind einerseits bei Drucken unter 0,4 mm mit Hilfe eines Mc Leods, anderseits bei Drucken bis zum Atmosphärendruck nach der volumanometrischen Methode gemessen worden.

3. Es sind die Adsorptionsisothermen von N_2, H_2, CO_2, O_2 und NO an nicht erhitztem NaCl aufgenommen, wobei die Versuche mit N_2 an zwei NaCl-Pulvern mit guter Übereinstimmung ausgeführt sind. Darauf ist die Adsorption von N_2 und CO_2 an bei 480° entgastem NaCl untersucht worden, wobei die Adsorption von CO_2 stark abnahm, anstatt, wie erwartet wurde, zu wachsen. Dies ist auf eine Änderung der Oberflächenbeschaffenheit zurückgeführt, die einer eingehenden Untersuchung unterworfen wurde, indem das NaCl-Pulver in CO_2, O_2, H_2 und N_2 erhitzt und mit Wasserdampf behandelt wurde, wobei nach jedem dieser Versuche die Adsorption gemessen wurde. Die Adsorptionsmessungen wurden auf die Gase CH_4, C_2H_6, C_3H_8, N_2O und SO_2 ausgedehnt.

4. Die Versuche der Adsorption von Wasserdampf an Natriumchlorid führen nur zu einem qualitativen Ergebnis; es

wird gezeigt, wodurch quantitative Messungen verhindert werden.

Aus der Beobachtung des Sättigungsdruckes einer konzentrierten Kochsalzlösung bei den Wasserdampfversuchen wird geschlossen, daß sich um die einzelnen NaCl-Kristalle eine wäßrige Lösung ausbildet. Selbst unter der Annahme, daß das gebundene Gas nur von der Oberfläche dieser Lösung aufgenommen wird, bedeckt sich die Oberfläche nur zu einem geringen Teil mit dem Adsorptiv. Untersucht ist die Adsorption von N_2, O_2 und CO_2. Beim Sauerstoff ist eine Irreversibilität der Adsorption an der Lösung beobachtet worden, die es verständlich macht, weshalb sich Wasserdampf von der Oberfläche so schwer wegschaffen läßt. Durch die Adsorptionsversuche an wäßrigen NaCl-Lösungen sind die Verhältnisse geklärt, die auftreten, falls NaCl atmosphärischer Luft ausgesetzt ist.

6. Bei der Adsorption sämtlicher Gase außer Wasserdampf bedeckt sich die Oberfläche selbst beim SO_2 nicht einmal mit einer monomolekularen Schicht, bei H_2 beträgt die Bedeckung einige Prozent einer monomolekularen Schicht. Auf Grund der Reversibilität bei sämtlichen Gasen wird auf eine reine Adsorption geschlossen. Ein Hineindiffundieren irgendeines Gases in das NaCl tritt nicht ein. Bei Drucken unter 0,4 mm ist nur bei SO_2 eine Adsorption meßbar, während bei den übrigen Gasen eine Adsorption so gering ist, daß sie nicht festgestellt werden konnte. Diese Tatsache wird mit dem Verlauf der Adsorptionsisothermen in Verbindung gebracht.

7. Die Adsorption steigt mit dem Siedepunkte des Adsorptivs an. Die zu große Adsorption bei CO wird auf seinen Dipolcharakter zurückgeführt, jedoch ist der Einfluß so klein, daß auch hier nur ein Bruchteil der Oberfläche bedeckt ist.

8. Die Adsorption wird durch die van der Waalsschen Kräfte zwischen dem Adsorptiv und Adsorbens verursacht und durch einen etwa vorhandenen Dipolcharakter des Adsorptivs verstärkt. Weiter vergrößern Gitterstörungen infolge ihrer Energie die adsorbierte Menge; der Einfluß der Gitterstörungen wurde aus den CO_2-Versuchen, die am nicht erhitzten und erhitzten NaCl angestellt wurden, erschlossen.

9. Es wird gezeigt, daß die im NaCl vorhandenen Gase keinen merklichen Einfluß auf den Verlauf der Adsorptionsisothermen haben können.

Diese Arbeit wurde zum größten Teil mit Unterstützung der Helmholtz-Gesellschaft durchgeführt. Für die Bewilligung von Mitteln spreche ich derselben meinen herzlichsten Dank aus. Ferner bin ich zu Dank verpflichtet den Staatlichen Porzellanmanufakturen zu Berlin und Meißen für kostenlose Überlassung der Porzellanrohre und der Firma Böker und Haver in Ölde (Westfalen) für die kostenlose Überlassung von Sieben.

Münster i. W., Physikalisches Institut, Februar 1928.

(Eingegangen 6. August 1928)

4. *Über die Wirbeltheorie des Schraubenpropellers;*
von Einar Hogner

Die Theorie des Schraubenpropellers, die lange in elementaren und wissenschaftlich wie technisch unzulänglichen Ansätzen gegründet war, hat sich seit dem Übertragen der Ansätze der modernen Tragflügellehre auf das Propellerproblem erfolgreich entwickelt. Die Anschauungen von Lanchester und Föttinger über ein Schraubenwirbelsystem, das sich hinter der Schraube ausbildet, und die Arbeiten von mehreren Verfassern, die auf Grund dieser Anschauungen die Theorie weiter ausbildeten, haben dazu beigetragen.

Einer der wichtigsten Grundpfeiler der jetzigen Theorie ist die Betzsche Bedingung für das Minimum des Effektverlustes der Schraube.[1] Diese Bedingung läßt sich folgendermaßen ausdrücken: „Die Strömung hinter einer Schraube mit geringstem Energieverlust ist so, als ob die von jedem Schraubenflügel durchlaufene Bahn (Schraubenfläche) erstarrt wäre und sich mit einer bestimmten Geschwindigkeit nach hinten verschiebt“. Diese Minimumbedingung ist unter Annahme einer „schwachbelasteten“ Schraube mit gegebenem Schub abgeleitet, d. h. die vom Wirbelsystem herrührenden Störungsgeschwindigkeiten werden als klein gegenüber den Fortschritts- und Umfangsgeschwindigkeiten der Schraube angenommen. Dieser Betzsche Satz gilt unabhängig von der Zahl der Flügel.

Für weitere Berechnungen und Untersuchungen zum Schraubenpropellerproblem ist (von Gitterbetrachtungen abgesehen) immer angenommen, daß die Flügel der Schraube unendlich dicht stehen, ihre Zahl also unendlich groß ist, eine Annahme, die nachträglich angenähert korrigiert wird. So wird auf Grund der Betzschen Minimumbedingung die günstigste Verteilung der Zirkulation längs des Flügels berechnet. Dabei zeigt sich aber, daß die Zirkulation an der Flügelspitze nicht Null wird, wie es bei endlicher Flügelzahl sein muß, sondern an dieser Stelle einen von Null verschiedenen Wert bekommt, was eine unendliche Wirbelintensität des von der Flügelspitze abgehenden Wirbelfadens verursachen würde. Zu dem Zweck, den Abfall der Zirkulation gegen die Flügelspitze darzustellen, gibt Prandtl in der oben erwähnten Arbeit von Betz eine Korrektur an, indem er die Strömung um die Flügelspitzen als die Strömung um ein Gitter von äquidistanten Halbebenen betrachtet. Die Strömungsgeschwindigkeit (Potentialströmung) an der Flügelspitze fällt dabei unendlich aus. Außerdem wird hiernach der Zirkulationsgradient an der Flügelspitze unendlich, es führt also auch die Berücksichtigung dieser Korrektur zu einem Wirbelfaden unendlicher Wirbelintensität an der Flügelspitze.

---

[1] A. Betz, Schraubenpropeller mit geringstem Energieverlust, mit einem Zusatz von L. Prandtl. Nachr. v. d. Ges. d. Wiss., Göttingen, Mathem.-phys. Kl. 1919. Die in dieser Arbeit hergeleitete Minimumbedingung wird unten als die Betzsche bezeichnet.

Diese Singularitäten treten selbstverständlich nicht in der Wirklichkeit auf. Es scheint von großem Interesse zu sein, das Problem der Schraube mit endlicher Flügelzahl direkt anzugreifen. In der vorliegenden Arbeit werden Untersuchungen dieser Art angefangen. Es wird hier das Problem der freifahrenden Schraube behandelt und die Anwendung der dargestellten Methode auf das Problem der Nachstromschraube kurz angedeutet.

Bei der freifahrenden schwach belasteten Schraube werden die vom Flügel abgehenden Wirbelfäden in Form einer Schraubenfläche in der Flüssigkeit hinterlassen. Wir behalten diese Vorstellung auch hier bei und werden später dieses Vorgehen rechtfertigen. Fig. 1 stellt einen der Schraubenflügel dar und ein von ihm abgehendes Schraubenwirbelband.

Die Fortschrittsrichtung der Schraube ist von x nach O. Der Schraubenflügel OB wird durch eine gerade Wirbellinie OB, senkrecht auf Ox, ersetzt, die sich mit der Fortschrittsgeschwindigkeit U der Schraube in der Richtung xO und mit ihrer Umdrehungsgeschwindigkeit ω um die Achse xO bewegt. Die Wirbellinie OB hat die Wirbelstärke Γ, in bekannter Weise der Zirkulation um den Flügel entsprechend. Von jedem Punkt der Wirbellinie OB geht ein Wirbelfaden ab, dessen Wirbelstärke dem Zirkulationsänderung an der betreffenden Stelle des Flügels entspricht, und bleibt als ein schraubenförmiger Wirbelfaden mit der Steigung H und dem Steigungswinkel β hinter der Schraube in der Flüssigkeit zurück. In Fig. 1 ist ein von solchen Wirbelfäden gebildetes Wirbelband gezeichnet, das von einem Element des Flügels von der Länge $d\bar{a}$ im Abstand $\bar{a}$ von der Achse xO abgeht. Wir betrachten einen Punkt P in der Schraubenebene, die durch O geht und senkrecht zur Achse xO steht. Der Abstand dieses Punktes von O sei a und der Winkel BOP sei φ, positiv so gerechnet, daß φ wächst, wenn P festgehalten ist,

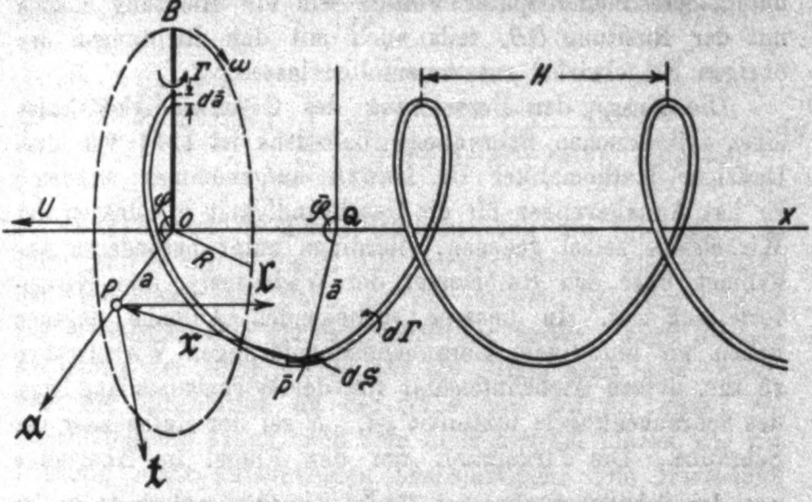


Fig. 1

und OB sich in der Richtung der Umdrehungsgeschwindigkeit ω um die Achse xO dreht. Durch P legen wir drei aufeinander senkrechte Richtungen: 𝔞 in der radialen Richtung O—P, 𝔱 in der tangentialen von wachsendem φ in der Schraubenebene und 𝔩 parallel der Richtung O—x. Ferner greifen wir einen der Schraubenwirbelfäden, z. B. den mit dem Halbmesser $\bar{a}$ heraus und betrachten einen Punkt P auf diesem Faden. Das Lot PQ von diesem Punkt auf die Achse Ox schließe mit der Ebene durch Ox und OB den Winkel $\bar{\varphi}$ ein. Dieser Winkel sei Null, wenn QP mit OB zusammenfällt, und wachse, wenn P sich längs der Schraubenlinie in der Richtung von Ox bewegt. Die Strecke P—P sei als Vektor mit 𝔯 bezeichnet.

Das System von Flügel- und Schraubenwirbeln ruft in der Flüssigkeit zusätzliche Geschwindigkeiten, die induzierten Störungsgeschwindigkeiten, hervor, deren Richtung und Größe uns an den die Schraubenflügel ersetzenden Wirbellinien interessieren. Bekanntlich heben sich bei symmetrischer Verteilung der Flügel die Wirkungen sämtlicher Flügelwirbel an diesen Orten auf. Für unseren Zweck genügt also, in einem Punkte P nur die von dem ganzen Schraubenwirbelsystem hervorgerufene Geschwindigkeit herzuleiten, indem wir die longitudinalen, radialen und tangentialen Geschwindigkeitskomponenten, d. h. die Geschwindigkeitskomponenten längs den Richtungen $\mathfrak{l}$, $\mathfrak{a}$ und $\mathfrak{t}$ berechnen. Später werden wir die Richtung $\mathfrak{a}$ teils mit der Richtung OB, teils auch mit den Richtungen der übrigen Flügelwirbel zusammenfallen lassen.

Die Frage der Berechnung des Geschwindigkeitsfeldes eines zylindrischen Schraubenwirbelfadens ist 1914 von dem Danziger Mathematiker Dr. Lauth aufgenommen worden.[1]) Er hat Annäherungen für die Geschwindigkeit in Punkten der Wirbelseele selbst gegeben, allerdings unter besonderen Annahmen über den Halbmesser der Wirbelseele, ihre Wirbelverteilung usw. In unserer vorliegenden Aufgabe dagegen haben wir mit einem schraubenflächenförmigen Wirbelsystem zu tun, dessen Wirbelintensität von der Wirbelverteilung längs des Schraubenflügels bestimmt ist. R sei der Halbmesser der Schraube. Die Zirkulation um den Flügel im Abstand a von der Schraubenachse sei $\Gamma\left(\frac{a}{R}\right)$, positiv gerechnet in der Richtung, in der sich eine rechtsgängige Schraube drehen muß, um in der Richtung gegen die Flügelspitze fortzuschreiten. Das von der Stelle a abgehende Wirbelband hat dann, pro Längeneinheit des Flügels gerechnet, die Wirbelstärke $d\Gamma/da$, deren positive Richtung der Richtung des Wirbelbandes von hinten gegen die Schraube zugeordnet ist, wie die Umdrehungsrichtung zur Fortschrittsrichtung einer rechtsgängigen Schraube.

Es ist leicht, die Integralausdrücke der Geschwindigkeitskomponenten in den Richtungen $\mathfrak{l}$, $\mathfrak{a}$ und $\mathfrak{t}$ im Punkte P laut der Wirbeltheorie der reibungslosen Flüssigkeiten aufzuschreiben. Hat P in der Schraubenebene die Polarkoordinaten a, φ, so bekommen die betreffenden induzierten Geschwindigkeitskomponenten, die von der vom Flügel OB ausgehenden Schraubenwirbelfläche herrühren, nach einfachen Rechnungen die folgenden Ausdrücke:

---

[1]) A. Lauth, Ann. d. Phys. 49. S. 671. 1916.

$$-\frac{1}{4\pi}\int_0^R \frac{d\Gamma\left(\frac{\bar a}{R}\right)}{d\bar a}\,\bar a\,d\bar a\int_0^\infty \frac{\bar a - a\cos(\bar\varphi-\varphi)}{\left\{\frac{H^2}{4\pi^2}\bar\varphi^2+(a-\bar a)^2+2a\bar a[1-\cos(\bar\varphi-\varphi)]\right\}^{3/2}}\,d\bar\varphi\,,$$

$$-\frac{1}{4\pi}\int_0^R \frac{H}{2\pi}\,\frac{d\Gamma\left(\frac{\bar a}{R}\right)}{d\bar a}\,\bar a\,d\bar a\int_0^\infty \frac{\sin(\bar\varphi-\varphi)-\bar\varphi\cos(\bar\varphi-\varphi)}{\left\{\frac{H^2}{4\pi^2}\bar\varphi^2+(a-\bar a)^2+2a\bar a[1-\cos(\bar\varphi-\varphi)]\right\}^{3/2}}\,d\bar\varphi\,.$$

$$-\frac{1}{4\pi}\int_0^R \frac{H}{2\pi}\,\frac{d\Gamma\left(\frac{\bar a}{R}\right)}{d\bar a}\,d\bar a\int_0^\infty \frac{a-\bar a\cos(\bar\varphi-\varphi)-\bar a\,\bar\varphi\sin(\bar\varphi-\varphi)}{\left\{\frac{H^2}{4\pi^2}\bar\varphi^2+(a-\bar a)^2+2a\bar a[1-\cos(\bar\varphi-\varphi)]\right\}^{3/2}}\,d\bar\varphi\,.$$

Wir führen in dieser Untersuchung die Integration in Bezug auf $\bar a$ von O bis R aus, vernachlässigen also vorläufig den Halbmesser der Nabe, da die inneren Teile des Flügels nur verhältnismäßig geringe Bedeutung haben. Eine Berücksichtigung der Nabe würde auf die Frage nach dem Grenzwert der Zirkulation an der Nabe und auf die damit zusamenhängende Frage nach dem Achsenwirbel führen, die wir vorläufig nicht aufzunehmen beabsichtigen. Die Herleitung der Geschwindigkeitskomponenten und die Koeffizientenbestimmungen, die wir im folgenden vornehmen werden, lassen sich jedoch in genau entsprechender Weise ausführen, auch wenn die Integration in bezug auf $\bar a$ von einem kleinen positiven Wert bis R ausgeführt wird.

Die oben aufgeschriebenen Geschwindigkeitskomponenten sind die $\mathfrak{l}$-, $\mathfrak{a}$- und $\mathfrak{t}$-Komponenten des Vektors

$$-\frac{1}{4\pi}\int_0^R \frac{d\Gamma\left(\frac{\bar a}{R}\right)}{d\bar a}\,d\bar a\int\frac{d\mathfrak{s}\times\mathfrak{r}}{r^3}\,,$$

wo $d\mathfrak{s}$ ein Linienelement des Schraubenwirbels (vgl. Fig. 1) ist, und wo die Integration in bezug auf $\mathfrak{s}$ längs der Schraubenwirbellinie, ausgehend vom Schraubenflügel bis ∞ auszuführen ist. Die $\mathfrak{l}$-, $\mathfrak{a}$- und $\mathfrak{t}$-Komponenten von $d\mathfrak{s}$ und $\mathfrak{r}$ sind:

$$d\mathfrak{s}_l = \frac{H}{2\pi}\,d\bar{\varphi}, \qquad \mathfrak{r}_l = -\frac{H}{2\pi}\cdot\bar{\varphi}$$

$$d\mathfrak{s}_a = -\bar{a}\sin(\bar{\varphi}-\varphi)\,d\bar{\varphi}, \qquad \mathfrak{r}_a = a - \bar{a}\cos(\bar{\varphi}-\varphi),$$

$$d\mathfrak{s}_t = \bar{a}\cos(\bar{\varphi}-\varphi)\,d\bar{\varphi}, \qquad \mathfrak{r}_t = -\bar{a}\sin(\bar{\varphi}-\varphi).$$

Ferner ist:

$$r^2 = \frac{H^2}{4\pi^2}\bar{\varphi}^2 + (a-\bar{a})^2 + 2a\bar{a}[1-\cos(\bar{\varphi}-\varphi)].$$

Betrachten wir jetzt eine Schraube mit m Flügeln. Dann ist der Winkelabstand zwischen den Flügeln $2\pi/m$. Wir setzen $\varphi_k = \frac{2\pi k}{m}$ und führen gleichzeitig die Bezeichnungen:

$$(1) \qquad \begin{cases} \alpha = \dfrac{a}{R}, \quad \bar{\alpha} = \dfrac{\bar{a}}{R} \\ b = \dfrac{H}{2\pi R} \end{cases}$$

ein.

Dann sind die $\mathfrak{l}$-, $\mathfrak{a}$- und $\mathfrak{t}$-Komponenten der Geschwindigkeit, vom ganzen Schraubenwirbelsystem herrührend, an jedem Schraubenflügel und im Abstand a von der Achse:

$$(2) \qquad \begin{cases} v_l = -\dfrac{1}{4\pi R}\displaystyle\sum_{k=0}^{m-1}\int_0^1 \Gamma'(\bar{\alpha})\,\bar{\alpha}\,d\bar{\alpha} \\ \qquad \cdot \displaystyle\int_0^\infty \frac{\bar{\alpha} - \alpha\cos(\bar{\varphi}-\varphi_k)}{\{b^2\bar{\varphi}^2 + (\alpha-\bar{\alpha})^2 + 2\alpha\bar{\alpha}[1-\cos(\bar{\varphi}-\varphi_k)]\}^{3/2}}\,d\bar{\varphi}. \end{cases}$$

$$(3) \qquad \begin{cases} v_a = -\dfrac{1}{4\pi R}\displaystyle\sum_{k=0}^{m-1}\int_0^1 b\,\Gamma'(\bar{\alpha})\,\bar{\alpha}\,d\bar{\alpha} \\ \qquad \cdot \displaystyle\int_0^\infty \frac{\sin(\bar{\varphi}-\varphi_k) - \bar{\varphi}\cos(\bar{\varphi}-\varphi_k)}{\{b^2\bar{\varphi}^2 + (\alpha-\bar{\alpha})^2 + 2\alpha\bar{\alpha}[1-\cos(\bar{\varphi}-\varphi_k)]\}^{3/2}}\,d\bar{\varphi}. \end{cases}$$

$$(4) \qquad \begin{cases} v_t = -\dfrac{1}{4\pi R}\displaystyle\sum_{k=0}^{m-1}\int_0^1 b\,\Gamma'(\bar{\alpha})\,d\bar{\alpha} \\ \qquad \cdot \displaystyle\int_0^\infty \frac{\alpha - \bar{\alpha}\cos(\bar{\varphi}-\varphi_k) - \bar{\alpha}\,\bar{\varphi}\sin(\bar{\varphi}-\varphi_k)}{\{b^2\bar{\varphi}^2 + (\alpha-\bar{\alpha})^2 + 2\alpha\bar{\alpha}[1-\cos(\bar{\varphi}-\varphi_k)]\}^{3/2}}\,d\bar{\varphi}. \end{cases}$$

In diesen Formeln ist in gewöhnlicher Bezeichnungsweise $\Gamma'(\bar{\alpha})$ für $d\Gamma/d\bar{\alpha}$ geschrieben worden.

Wir wollen jetzt untersuchen, ob diese Geschwindigkeitskomponenten am Schraubenflügel endlich sind oder nicht. Da es physikalisch unmöglich ist, daß Wirbelfäden unendlicher Wirbelintensität vom Schraubenflügel abgehen, so muß $\Gamma'(\bar{\alpha})$ längs des ganzen Flügels endlich sein. Die Integration bis ∞ in bezug auf $\bar{\varphi}$ gibt zu keiner Singularität Anlaß, da die Integrande wenigstens wie $1/\bar{\varphi}^2$ mit wachsendem $\bar{\varphi}$ gegen Null abnehmen. Übrigens können möglicherweise Singularitäten auftreten, im Falle $\alpha \neq 0$ nur dann, wenn gleichzeitig $\bar{\varphi} = \varphi_k = 0$ und $\bar{\alpha} = \alpha$, und im Falle $\alpha = 0$ nur dann, wenn gleichzeitig $\bar{\varphi} = 0$ und $\bar{\alpha} = 0$, φ_k aber beliebig ist.

Wir betrachten zuerst den Fall $\varphi_k = 0$ und machen folgende beständig konvergente Entwicklung:

$$\frac{1}{\{b^2\Phi^2 + (\alpha - \bar{\alpha})^2 + 2\alpha\bar{\alpha}[1 - \cos\Phi]\}^{3/2}} = \frac{1}{\{(b^2 + \alpha\bar{\alpha})\Phi^2 + (\alpha - \bar{\alpha})^2\}^{3/2}}$$
$$+ \frac{3}{2}\,\frac{2\alpha\bar{\alpha}}{\{(b^2 + \alpha\bar{\alpha})\Phi^2 + (\alpha - \bar{\alpha})^2\}^{5/2}}\left[\frac{\Phi^4}{4!} - \frac{\Phi^6}{6!} + \dots\right]$$
$$+ \frac{15}{8}\,\frac{(2\alpha\bar{\alpha})^2}{\{(b^2 + \alpha\bar{\alpha})\Phi^2 + (\alpha - \bar{\alpha})^2\}^{7/2}}\left[\frac{\Phi^4}{4!} - \frac{\Phi^6}{6!} + \dots\right]^2 + \dots$$

Lassen wir, unter der Annahme $\bar{\alpha} = \alpha$, $\bar{\varphi}$ gegen Null abnehmen, verschwinden sämtliche Glieder der Entwicklung mit Ausnahme von den beiden, die $\bar{\varphi}$ in der nullten und vierten Potenz im Zähler enthalten, welche unendlich werden. Auch die Zähler der Integranden entwickeln wir — immer im Falle $\varphi_k = 0$ — in Reihen nach steigenden Potenzen von $\bar{\varphi}$. Dann führen wir die Integration in bezug auf $\bar{\varphi}$ von 0 bis δ und in bezug auf $\bar{\alpha}$ von α bis $\alpha \pm \varepsilon$ aus, wo δ und ε beliebig kleine positive Größen sind, d. h. wir führen die Integration über das Singularitätsgebiet aus. Wir schreiben dabei für $\bar{\alpha}$ in der Nähe von α:

$$\bar{\alpha} = \alpha + (\bar{\alpha} - \alpha),$$

und setzen $\Gamma'(\bar{\alpha})$ in der Nähe von $\bar{\alpha} = \alpha$ als analytisch voraus, was mit den unten gemachten Ansätzen für $\Gamma(\bar{\alpha})$ übereinstimmt. Dann ist

$$\Gamma'(\bar{\alpha}) = \Gamma'(\alpha) + \sum_{i=1}^{\infty} h_i (\bar{\alpha} - \alpha)^i,$$

welche Reihe in der Nähe von $\bar{\alpha} = \alpha$ konvergiert, wo also die Koeffizienten h_i endlich sind.

Unter diesen Umständen werden die Geschwindigkeitskomponenten endlich oder unendlich wie die folgenden Integrale über die Glieder der Integranden, die für $\bar{\alpha} = \alpha$, $\bar{\varphi} = 0$ unendlich werden:

$$\int_0^{\pm\varepsilon} d\alpha' \int_0^{\delta} \frac{\alpha'^{\,i+1}}{\{(b^2 + \alpha^2 + \alpha\alpha')\varphi^2 + \alpha'^2\}^{3/2}}\, d\bar{\varphi}\,. \tag{5}$$

$$\int_0^{\pm\varepsilon} d\alpha' \int_0^{\delta} \frac{\alpha'^{\,i} \cdot \varphi^2}{\{(b^2 + \alpha^2 + \alpha\alpha')\varphi^2 + \alpha'^2\}^{3/2}}\, d\bar{\varphi}\,. \tag{6}$$

$$\int_0^{\pm\varepsilon} d\alpha' \int_0^{\delta} \frac{\alpha'^{\,i+1} \cdot \varphi^4}{\{(b^2 + \alpha^2 + \alpha\alpha')\varphi^2 + \alpha'^2\}^{3/2}}\, d\bar{\varphi}\,. \tag{7}$$

Hier haben wir $\bar{\alpha} - \alpha = \alpha'$ gesetzt, und i nimmt die Werte $0, 1, 2 \ldots \infty$ an. Wir sehen leicht, daß v_α für $\alpha \neq 0$ nie unendlich wird.

Betrachten wir zuerst das Integral (5). Man findet leicht für $i = 0$, wenn ε klein gegenüber δ gewählt wird:

$$\int_0^{\pm\varepsilon} d\alpha' \int_0^{\delta} \frac{\alpha'}{\{(b^2 + \alpha^2 + \alpha\alpha')\varphi^2 + \alpha'^2\}^{3/2}}\, d\bar{\varphi} = \int_0^{\pm\varepsilon} \frac{\delta}{\alpha'}\, \frac{d\alpha'}{\sqrt{(b^2 + \alpha^2 + \alpha\alpha')\delta^2 + \alpha'^2}}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{b^2 + \alpha^2}} \int_0^{\pm\varepsilon} \frac{d\alpha'}{\alpha'} + \text{Glieder, die mit } \varepsilon \text{ verschwinden.}$$

Für Punkte des Flügels zwischen der Achse und der Spitze ($0 < \alpha < 1$) können wir die Integration in bezug auf α' von $-\varepsilon$ bis $+\varepsilon$ ausführen, wobei das singuläre Glied ausfällt. Nur an der Achse ($\alpha = 0$) und an der Spitze ($\alpha = 1$) werden die Glieder der Komponenten der induzierten Geschwindigkeiten vom Typus (5) (mit $i = 0$) unendlich. Lassen wir α gegen 0 bzw. 1 heranrücken, so werden wie sonst die Integrale von $\alpha' = -\alpha$ bis $\alpha' = +\alpha$ bzw. von $\alpha' = -(1 - \alpha)$ bis $\alpha' = 1 - \alpha$ verschwinden, und der übrige Teil des Integrals von $\alpha' = \alpha$ bis $\alpha' = \varepsilon - \alpha$ bzw. von $\alpha' = -\varepsilon + 1 - \alpha$ bis $\alpha' = -(1 - \alpha)$ wird unendlich wie $\ln \alpha$ bzw. $\ln(1 - \alpha)$.

Für $i \geq 1$ wird das Integral, wie leicht einzusehen ist, endlich, auch wenn die Integration von $\alpha' = 0$ bis $\alpha' = \pm\varepsilon$ ausgeführt wird.

Das Integral (6) wird, wenn $i = 0$ und ε klein gegenüber α und δ ist:

$$\int\limits_0^{\pm\varepsilon} d\alpha' \int\limits_0^{\delta} \frac{\Phi^2\, d\Phi}{\{(b^2+\alpha^2+\alpha\alpha')\Phi^2+\alpha'^2\}^{3/2}}$$

$$= \int\limits_0^{\pm\varepsilon} \left\{ \frac{\mathfrak{Ar}\,\mathfrak{Sin}\,\frac{\delta}{|\alpha'|}\sqrt{b^2+\alpha^2+\alpha\alpha'}}{(b^2+\alpha^2+\alpha\alpha')^{3/2}} - \frac{\delta}{(b^2+\alpha^2+\alpha\alpha')\sqrt{(b^2+\alpha^2+\alpha\alpha')\delta^2+\alpha'^2}} \right\} d\alpha'$$

$$\sim \pm \frac{1}{(b^2+\alpha^2)^{3/2}} \int\limits_0^{\varepsilon} \left[\ln\left(\sqrt{b^2+\alpha^2}\,\delta + \sqrt{(b^2+\alpha^2)\delta^2+\alpha'^2}\right) - \ln\alpha'\right] d\alpha' \pm \frac{\varepsilon}{(b^2+\alpha^2)^{3/2}}$$

$$\sim \pm \frac{\varepsilon}{(b^2+\alpha^2)^{3/2}} \ln 2\sqrt{b^2+\alpha^2}\,\delta \mp \frac{\varepsilon(\ln\varepsilon-1)-\varepsilon}{(b^2+\alpha^2)^{3/2}}\,.$$

Das Integral (6) wird also endlich für $i = 0$. Dieses gilt um so mehr für $i > 0$.

Das Integral (7) wird für $i = -1$:

$$\int\limits_0^{\pm\varepsilon} d\alpha' \int\limits_0^{\delta} \frac{\Phi^4\, d\Phi}{\{(b^2+\alpha^2+\alpha\alpha')\Phi^2+\alpha'^2\}^{5/2}} = \int\limits_0^{\pm\varepsilon} \frac{\mathfrak{Ar}\,\mathfrak{Sin}\,\frac{\sqrt{b^2+\alpha^2+\alpha\alpha'}\,\delta}{|\alpha'|}}{(b^2+\alpha^2+\alpha\alpha')^{5/2}}\, d\alpha'$$

$$- \frac{1}{3}\int\limits_0^{\pm\varepsilon} \frac{4(b^2+\alpha^2+\alpha\alpha')\delta^3+3\alpha'^2\cdot\delta}{(b^2+\alpha^2+\alpha\alpha')^2[(b^2+\alpha^2+\alpha\alpha')\delta^2+\alpha'^2]^{3/2}}\, d\alpha'\,.$$

Nur der Integrand des ersten Gliedes wird unendlich für $\alpha' = 0$. Dieses Glied gibt:

$$\int\limits_0^{\pm\varepsilon} \frac{\ln\left(\sqrt{b^2+\alpha^2+\alpha\alpha'}\,\delta + \sqrt{(b^2+\alpha^2+\alpha\alpha')\delta^2+\alpha'^2}\right)}{(b^2+\alpha^2+\alpha\alpha')^{5/2}}\, d\alpha'$$

$$- \int\limits_0^{\pm\varepsilon} \frac{\ln|\alpha'|}{(b^2+\alpha^2+\alpha\alpha')^{5/2}}\, d\alpha' \sim \pm\varepsilon\, \frac{\ln(2\sqrt{b^2+\alpha^2}\,\delta)}{(b^2+\alpha^2)^{5/2}} \mp \frac{\varepsilon(\ln\varepsilon-1)}{(b^2+\alpha^2)^{5/2}}\,.$$

Dieser Ausdruck ist endlich, also kommt auch diese Eigenschaft dem Integral (7) für $i = -1$ zu und um so mehr, wenn $i > -1$.

Wir haben also gezeigt, daß im Falle $\varphi_k = 0$ die Integrale von den Typen (6) und (7) niemals und das Integral vom Typus (5) nur dann zu unendlichen Komponenten der induzierten Geschwindigkeit Anlaß geben, wenn $i = 0$ und $\alpha = 0$ oder 1. Das Integral (5) mit $i = 0$ kommt in den Ausdrücken (2) und (4) vor und zwar mit dem Faktor $\Gamma'(\alpha)$ multipliziert. Wir können also schließen, daß sämtliche induzierten Geschwindigkeitskomponenten (2) bis (4) längs des Schraubenflügels zwischen den Endpunkten endlich werden. Dagegen werden an der Achse und an der Flügelspitze die Axial- und Tangentialkomponenten (2) und (4) unendlich wie $\ln \alpha$ bzw. $\ln(1 - \alpha)$, wenn hier $\Gamma'(0) \neq 0$ bzw. $\Gamma'(1) \neq 0$. Wenn aber der Zirkulationsgradient an der Achse und an der Flügelspitze Null ist, sind die genannten Geschwindigkeitskomponenten auch an diesen Stellen endlich. Es sei vorläufig dahingestellt, wie sich die Zirkulation an diesen Stellen wirklich ausbildet.

In dem Falle $\varphi_k \neq 0$, $\alpha = 0$ treten Integrale von denselben Typen auf und zwar in den Radial- und Tangentialkomponenten (3) und (4) solche vom Typus (5) mit $i = 0$. Doch verhindert die Nabe das Auftreten unendlicher Geschwindigkeiten an der Achse. Im Falle fehlender Nabe ist es nicht unwahrscheinlich, daß die Annahme $\Gamma'(0) = 0$ berechtigt ist.

Wir betrachten jetzt die Strömung relativ zum Schraubenflügel und zwar in einer Ebene, senkrecht zu der den Flügel ersetzenden Wirbellinie und im Abstand a von der Schraubenachse. Ein Diagramm der relativen Geschwindigkeiten der Strömung an der Wirbellinie selbst und der Kräfte auf ein Element derselben von der Länge da ist in Fig. 2 dargestellt und zwar von der Flügelspitze gegen die Schraubenachse gesehen. Die Schraube besitzt die Fortschrittsgeschwindigkeit U und die Winkelgeschwindigkeit ω, wobei die Umdrehungsrichtung der Schraube ihrer Fortschrittsrichtung zugeordnet ist wie die Umdrehungsrichtung einer rechtsgängigen Schraube zu ihrer Fortschrittsrichtung, d. h. die Schraube sei rechtsgängig. Der von diesem Flügelelement abgehende Schraubenwirbelfaden (gestrichelte Linie) geht in Richtung der resultierenden Relativgeschwindigkeit unter dem Winkel β mit der Schraubenebene vom Flügel ab.

Nach dem Satze von Kutta und Joukowski über die Kraftwirkung einer Strömung auf Wirbellinien bekommen wir den Schub einer m-flügeligen Schraube, wenn zunächst von der Reibung abgesehen wird, als:

$$S = m\varrho\int_0^R \Gamma\left(\frac{a}{R}\right)(\omega a + v_t)\,d a \tag{8}$$

und das Drehmoment:

$$M = m\varrho\int_0^R \Gamma\left(\frac{a}{R}\right)(U + v_l)\,a\cdot da. \tag{9}$$

Der Effektverlust ist:

$$\Delta N = \omega M - U S = m\varrho\int_0^R \Gamma\left(\frac{a}{R}\right)(\omega a v_l - U v_t)\,d a. \tag{10}$$

Hier ist ϱ die Flüssigkeitsdichte.

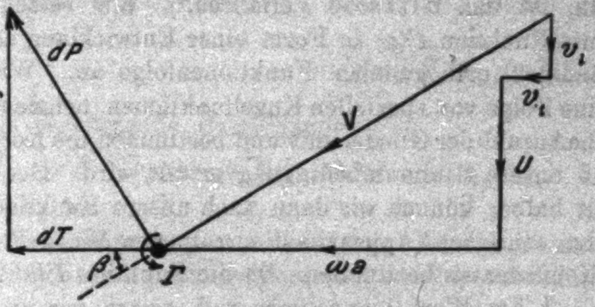


Fig. 2

Wir führen in (8)—(10) die Bezeichnungen (1) und die Werte (2)—(4) der induzierten Geschwindigkeitskomponenten ein. Schreibt man zur Abkürzung:

$$-\frac{1}{4\pi}\sum_{k=0}^{m-1}\int_0^\infty \frac{\{\alpha - \bar\alpha\cos(\varphi-\varphi_k) - \bar\alpha\varphi\sin(\varphi-\varphi_k)\}\,d\varphi}{\{b^2\varphi^2+\alpha^2+\bar\alpha^2-2\alpha\bar\alpha\cos(\varphi-\varphi_k)\}^{3/2}} = \Phi(\alpha,\bar\alpha,b,m), \tag{11}$$

$$-\frac{1}{4\pi}\sum_{k=0}^{m-1}\int_0^\infty \frac{\{\bar\alpha - \alpha\cos(\varphi-\varphi_k)\}\,d\varphi}{\{b^2\varphi^2+\alpha^2+\bar\alpha^2-2\alpha\bar\alpha\cos(\varphi-\varphi_k)\}^{3/2}} = \Psi(\alpha,\bar\alpha,b,m), \tag{12}$$

so erhält man für Schub, Moment und Effektverlust die folgenden Ausdrücke:

$$\frac{S}{m\varrho} = \omega R^2\int_0^1 \Gamma(\alpha)\cdot\alpha\,d\alpha + \int_0^1\int_0^1 b\,\Gamma(\alpha)\,\Gamma'(\bar\alpha)\,\Phi(\alpha,\bar\alpha,b,m)\,d\bar\alpha\,d\alpha. \tag{13}$$

$$(14)\quad \frac{M}{m\varrho} = U R^2 \int_0^1 \Gamma(\alpha)\cdot\alpha\, d\alpha + R \int_0^1\int_0^1 \Gamma(\alpha)\,\Gamma'(\bar\alpha)\cdot\alpha\,\bar\alpha \cdot \Psi(\alpha,\bar\alpha,b,m)\, d\bar\alpha\, d\alpha\,.$$

$$(15)\quad \frac{\Delta N}{m\varrho} = \int_0^1\int_0^1 \Gamma(\alpha)\,\Gamma'(\bar\alpha)\{\omega R\,\alpha\,\bar\alpha\,\Psi(\alpha,\bar\alpha,b,m) - U b\,\Phi(\alpha,\bar\alpha,b,m)\}\, d\bar\alpha\, d\alpha\,.$$

Unsere Aufgabe ist jetzt, die Zirkulationsverteilung $\Gamma(\alpha)$ längs des Flügels so zu bestimmen, daß bei gegebenen Werten der Flüssigkeitsdichte ϱ, des Schraubenhalbmessers R, der Flügelzahl m, der Fortschrittsgeschwindigkeit U, der Winkelgeschwindigkeit ω und des Schubes S der Effektverlust ΔN ein Minimum wird.

Die geeignetste Methode, diese Variationsaufgabe zu behandeln, ist das Ritzsche Verfahren.[1] Wir setzen die unbekannte Funktion $\Gamma(\alpha)$ in Form einer Entwicklung nach einer vollständigen orthogonalen Funktionenfolge an. Wir wählen hier eine Folge von speziellen Kugelfunktionen, nehmen nur eine endliche Anzahl der Glieder mit und bestimmen die Koeffizienten so, daß unsere Minimumbedingung erfüllt wird. Der Bequemlichkeit halber können wir dann auch unsere Funktion als ein Polynom schreiben (Approximationssatz von Weierstraß) und seine Koeffizienten bestimmen. Da die Funktion $\Gamma(\alpha)$ für $\alpha = 0$ und $\alpha = 1$ den Wert 0 annehmen soll, setzen wir an[2]:

$$(16)\qquad \Gamma(\alpha) = \sum_{\mu=0}^{n} \Gamma_\mu\, \alpha^{\mu+1}(1-\alpha),$$

also:

$$(16\text{a})\qquad \Gamma'(\alpha) = \sum_{\mu=0}^{n} \Gamma_\mu\, \alpha^{\mu}\,[(\mu+1)-(\mu+2)\,\alpha]\,,$$

$$\Gamma(\alpha)\,\Gamma'(\bar\alpha) = \sum_{\mu,\nu=0}^{n} \Gamma_\mu\,\Gamma_\nu\,\alpha^{\mu+1}(1-\alpha)\,\bar\alpha^{\nu}\,[(\nu+1)-(\nu+2)\,\bar\alpha],$$

wo $\Gamma_\mu\ (\mu = 0, 1 \ldots n)$ die zu bestimmenden konstanten Koeffizienten sind.

Wir schreiben ferner:

$$(17)\quad c_{\mu,\nu}(b,m) = \int_0^1\int_0^1 \alpha^{\mu+1}(1-\alpha)\,\bar\alpha^{\nu}\,[(\nu+1) - (\nu+2)\,\bar\alpha]\, b\,\Phi(\alpha,\bar\alpha,b,m)\, d\bar\alpha\, d\alpha\,.$$

---

[1] Journ. f. reine u. angew. Math. Bd. 135. 1909.

[2] Es kann auch $\Gamma(\alpha) = \sum_{\mu=0}^{n} \Gamma_\mu\, \alpha^{2\mu+1}(1-\alpha^2)$ angesetzt werden.

$$(18)\quad d_{\mu,\nu}(b,m) = \int_0^1\int_0^1 \alpha^{\mu+2}(1-\alpha)\,\bar{\alpha}^{\nu+1}\big[(\nu+1) - (\nu+2)\,\bar{\alpha}\big]\,\Psi(\alpha,\bar{\alpha},b,m)\,d\bar{\alpha}\,d\alpha\,.$$

Wenn wir das Polynom (16) und die Bezeichnungen (17) und (18) in (13)—(15) einführen und gleichzeitig die einfache Integration in (13) und (14) ausführen, bekommen wir:

$$(19)\quad \frac{S}{m\varrho} = \omega R^3 \sum_{\mu=0}^{n} \frac{\Gamma_\mu}{(\mu+3)(\mu+4)} + \sum_{\mu,\nu=0}^{n} \Gamma_\mu \Gamma_\nu \cdot c_{\mu,\nu}(b,m)\,.$$

$$(20)\quad \frac{M}{m\varrho} = U R^3 \sum_{\mu=0}^{n} \frac{\Gamma_\mu}{(\mu+3)(\mu+4)} + R \sum_{\mu,\nu=0}^{n} \Gamma_\mu \Gamma_\nu \cdot d_{\mu,\nu}(b,m)\,.$$

$$(21)\quad \frac{\varDelta N}{m\varrho} = \sum_{\mu,\nu=0}^{n} \Gamma_\mu \Gamma_\nu \left[\omega R\, d_{\mu,\nu}(b,m) - U c_{\mu,\nu}(b,m)\right] = \sum_{\mu,\nu=0}^{n} \Gamma_\mu \Gamma_\nu \cdot f_{\mu,\nu}(\omega R, U, b, m)\,,$$

wo wir die verkürzende Bezeichnung:

$$(22)\quad f_{\mu,\nu}(\omega R, U, b, m) = \omega R\, d_{\mu,\nu}(b,m) - U c_{\mu,\nu}(b,m)$$

eingeführt haben.

Der Zusammenhang zwischen dem Winkel β und den relativen Geschwindigkeitskomponenten am Schraubenflügel ist (vgl. Fig. 2):

$$(23)\quad \operatorname{tg}\beta = \frac{U + v_t}{\omega a + v_l} = \frac{U + w}{\omega a}$$

oder:

$$(24)\quad b = \frac{a}{R}\operatorname{tg}\beta = \frac{U + w}{\omega R}\,.$$

Hier ist:

$$(24\,\mathrm{a})\quad w = v_l - v_t \operatorname{tg}\beta = \frac{v_l\cos\beta - v_t\sin\beta}{\cos\beta} = \frac{v_n}{\cos\beta}\,,$$

wo v_n die Komponente der induzierten Geschwindigkeit senkrecht zur abgehenden Schraubenwirbelfläche ist.

Die **Betz**sche Minimumbedingung für eine schwach belastete Schraube besteht gerade in der Aussage, daß die durch (24a) erklärte Größe w längs des Flügels konstant sei. Die Formulierung, die **Betz** der Anschaulichkeit halber seiner Aussage gibt, und die wir oben wiedergegeben haben, gilt selbstverständlich nicht längs der ganzen Länge der Schraubenwirbelfläche. Die Betzsche Aussage in ihrer scharfen Form gilt jedoch unabhängig von der Flügelzahl. Wenn die Betzsche Bedingung erfüllt ist, lehrt Gleichung (23), daß die abgehende Wirbelfläche auch bei der stark belasteten Schraube wenigstens in der Nähe des Flügels eine Schraubenfläche ist, wie wir vorausgesetzt haben, und b [vgl. (24)] bekommt dann die Bedeutung des Steigungstangens am äußeren Rande der Schraubenfläche.

Bei der Herleitung der Minimumbedingung wollen wir zuerst in Übereinstimmung mit den früheren Verfassern auf diesem Gebiete die induzierten Geschwindigkeiten gegenüber den Fortschritts- und Umfangsgeschwindigkeiten der Schraube vernachlässigen, und die so erhaltene Bedingung auch für die stark belastete Schraube anwenden. Dieses Verfahren sei vorläufig berechtigt, da ja eine kleine Abweichung vom genauen Minimumpunkt nur sehr geringe Vergrößerung des Effektverlustes verursacht. Da auch der Effektverlust durch Reibung nur klein ist gegenüber dem gesamten Effektverlust (bei einem Versuch von Helmbold z. B. etwa 4 Proz.), sehen wir bei der Herleitung der Minimumbedingung von der Reibung ab. Tatsächlich wird unsere Minimumbedingung dann mit der von Betz abgeleiteten übereinstimmen, doch wird unsere Methode, im Gegensatz zu der Betzschen, die Berechnungen für eine Schraube mit endlicher Flügelzahl ermöglichen.

So verfahrend bekommen wir die folgenden $n+1$ notwendigen Bedingungen für $\Delta N =$ min. bei $S =$ konst.:

$$(25) \qquad \frac{\partial(\Delta N - \lambda S)}{\partial \Gamma_k} = 0 \qquad (k = 0, 1, \ldots, n),$$

wo λ eine von den Γ_k unabhängige Größe ist. Laut unserer Voraussetzung wird dabei die Doppelsumme in S [vgl. (19)] vernachlässigt, und die Größe b wird als unabhängig von den Γ_k behandelt [vgl. (24)]. Ausgeschrieben lautet also (25):

$$(26) \qquad \sum_{\mu=0}^{n} \frac{\Gamma_\mu}{\lambda}(f_{\mu,k} + f_{k,\mu}) = \frac{\omega R^3}{(k+3)(k+4)} \qquad (k = 0, 1, \ldots n).$$

Aus diesen $n+1$ Gleichungen lösen wir die $n+1$ Größen Γ_μ/λ. Dieses ist hier immer möglich, da die Determinante des Gleichungssystems (26) immer von Null verschieden ist.

Wäre nämlich die Determinante des Gleichungssystems Null, so würde das (26) entsprechende homogene Gleichungssystem eine nicht triviale Lösung besitzen. Wenn wir diese homogenen Gleichungen der Reihe nach mit $\Gamma_0, \Gamma_1, \ldots \Gamma_n$ multiplizieren und die Gleichungen addieren, ergibt sich:

$$(27)\qquad \sum_{\mu,\nu=0}^{n} \Gamma_\mu \Gamma_\nu (f_{\mu,\nu} + f_{\nu,\mu}) = 2\sum_{\mu,\nu=0}^{n} \Gamma_\mu \Gamma_\nu \cdot f_{\mu,\nu} = 0,$$

d. h. die quadratische Form (21), die den kinetischen Effektverlust der Schraube darstellt, würde Null sein auch für Werte der Koeffizienten $\Gamma_\mu (\mu = 0, 1, \ldots, n)$, die nicht sämtlich Null sind. Dieses ist aber eine physikalische Unmöglichkeit; es ist nämlich offenbar, daß, sobald die Koeffizienten nicht alle Null sind und daher die Zirkulation längs des Flügelblattes nicht identisch verschwindet, ein Bewegungszustand in der Flüssigkeit hinter der Schraube zurückbleiben muß, dessen immer positiver Inhalt an kinetischer Energie pro Längeneinheit gerade der kinetische Effektverlust der Schraube ist. Also ist die quadratische Form (21) immer positiv, und die Annahme, daß die Determinante des Gleichungssystems (26) verschwindet, war falsch.

Nachdem die Größen Γ_μ/λ aus dem linearen Gleichungssystem (26) gelöst sind — sagen wir ihre Werte seien γ_μ — führen wir die Werte $\Gamma_\mu = \lambda \cdot \gamma_\mu$ in die Gleichung (19) ein, und bestimmen die Größe λ aus dieser Gleichung so, daß der Schub S seinen gegebenen Wert bekommt. Wenn es sich um eine stark belastete Schraube handelt, muß dabei selbstverständlich auch die Doppelsumme in (19) berücksichtigt werden, und wir bekommen zur Bestimmung von λ die folgende quadratische Gleichung:

$$(28)\qquad \frac{S}{m\varrho} = \omega R^3 \lambda \sum_{\mu=0}^{n} \frac{\gamma_\mu}{(\mu+3)(\mu+4)} + \lambda^2 \sum_{\mu,\nu=0}^{n} \gamma_\mu \gamma_\nu c_{\mu,\nu}.$$

Da das Glied in λ^2 ziemlich klein gegenüber dem in λ ist, so kann hier vielleicht ein Lösungsverfahren mit sukzessiver Annäherung bequem sein. Für eine schwach belastete Schraube kommt nur das erste Glied im Ausdrucke des Schubes in Frage.

Wir können jetzt unsere gestellte Aufgabe als wesentlich gelöst betrachten, doch unter zwei Voraussetzungen: erstens, daß wir uns mit einer endlichen Anzahl Glieder der Entwicklung der Zirkulationsfunktion begnügen, und zweitens, daß wir die Funktionen $c_{\mu,\nu}(b,m)$ und $d_{\mu,\nu}(b,m)$ auswerten können.

Die Frage der Konvergenz der Entwicklung der Zirkulationsfunktion gegen eine Grenzfunktion wollen wir hier wenigstens vorläufig unterlassen, und wir wenden uns anstatt dessen der Auswertung der Funktionen $c_{\mu,\nu}(b,m)$ und $d_{\mu,\nu}(b,m)$ zu, bevor wir im letzten Teil dieser Arbeit den Rechnungsgang und die erreichbare Annäherung erläutern. Diese Funktionen sind von den Gleichungen (17) und (18) in Verbindung mit (11) und (12) erklärt.

Wir haben oben gezeigt, daß die induzierten Geschwindigkeitskomponenten (2)—(4) längs des Flügels zwischen der Achse und der Spitze endlich sind, an diesen Stellen aber unendlich wie $\ln\alpha$ bzw. $\ln(1-\alpha)$ werden. In den Ausdrücken (17) und (18) werden aus denselben Gründen die Integrale in bezug auf $\bar{\alpha}$ unendlich höchstens für $\alpha=0$ und $\alpha=1$ und zwar wie $\ln\alpha$ und $\ln(1-\alpha)$. Wegen der Faktoren α und $1-\alpha$ der Integranden ist also die Integration in bezug auf α über einen singularitätsfreien Ausdruck auszuführen. Die Integration in bezug auf α in den Ausdrücken (17) und (18) für $c_{\mu,\nu}$ und $d_{\mu,\nu}$ über einen infinitesimalen Bereich um die Punkte $\alpha=0$ und $\alpha=1$, d. h. um die Singularitäten der induzierten Geschwindigkeiten, gibt also ein mit dem Bereiche gegen Null konvergierendes Ergebnis. Da die Singularitäten der induzierten Geschwindigkeiten also bei den Integrationen ausfallen, werden wir uns im folgenden auch nicht nur auf den Fall $\Gamma(0)=\Gamma(1)=0$ beschränken.

Bei der Auswertung der Ausdrücke (17) und (18) werden wir die Integrationsfolge verändern und zuerst die Integrationen in bezug auf $\bar{\alpha}$ und α und zuletzt die in bezug auf $\bar{\varphi}$ ausführen. Es ist unmittelbar klar, daß für die Teile des Integrals, wo $\bar{\varphi}\to\infty$, diesem Verfahren kein Bedenken im Wege steht; die Singularitäten für $\bar{\alpha}=\alpha$, $\bar{\varphi}=0$ aber erfordern eine besondere Untersuchung.

Durch die vorangehenden Untersuchungen ist festgestellt worden, daß eine Integration über einen infinitesimalen Bereich der α-Werte um die Singularitäten zuerst in bezug auf $\bar{\varphi}$, dann in bezug auf $\bar{\alpha}$ und schließlich in bezug auf α ein Ergebnis gibt, das mit dem Bereiche gegen Null geht. Wir wollen jetzt untersuchen, ob eine entsprechende Integration über ein infinitesimales Bereich um die Singularitäten zuerst in bezug auf $\bar{\alpha}$, dann in bezug auf α und schließlich in bezug auf $\bar{\varphi}$ ein mit dem Bereiche gegen Null konvergierendes Resultat liefert. In solchem Falle ist die erwähnte Änderung der Integrationsfolge berechtigt.

Wir untersuchen das folgende in (17) und (18) mit veränderter Integrationsfolge vorkommende Integral, das dem Singularitätstypus (5) entspricht:

$$(29)\quad \int_0^{\delta} d\bar{\varphi}\int_0^1 \alpha(1-\alpha)\,d\alpha\int_0^{\pm\varepsilon}\frac{\alpha'^{\,i+1}\,d\alpha'}{\{(b^2+\alpha^2+\alpha\alpha')\,\bar{\varphi}^2+\alpha'^2\}^{3/2}}\;(i=0,1,\ldots)$$

wo δ und ε beliebige kleine positive Zahlen sind.

Wir betrachten zuerst den Fall $i=0$:

$$\int_0^{\delta} d\bar{\varphi}\int_0^1 \alpha(1-\alpha)\,d\alpha\int_0^{\pm\varepsilon}\frac{\alpha'\,d\alpha'}{\{(b^2+\alpha^2+\alpha\alpha')\,\bar{\varphi}^2+\alpha'^2\}^{3/2}}$$

$$=\int_0^{\delta} d\bar{\varphi}\int_0^1 \alpha(1-\alpha)\,d\alpha\left\{\int_0^{\pm\varepsilon}\frac{\left(\alpha'+\frac{\alpha\bar{\varphi}^2}{2}\right)d\alpha'}{\left\{\left(\alpha'+\frac{\alpha\bar{\varphi}^2}{2}\right)^2-\frac{\alpha^2\bar{\varphi}^4}{4}+(b^2+\alpha^2)\,\bar{\varphi}^2\right\}^{3/2}}\right.$$

$$\left.-\frac{\alpha\bar{\varphi}^2}{2}\int_0^{\pm\varepsilon}\frac{d\alpha'}{\left\{\left(\alpha'+\frac{\alpha\bar{\varphi}^2}{2}\right)^2-\frac{\alpha^2\bar{\varphi}^4}{4}+(b^2+\alpha^2)\,\bar{\varphi}^2\right\}^{3/2}}\right\}$$

$$=\int_0^{\delta} d\bar{\varphi}\int_0^1 \alpha(1-\alpha)\,d\alpha\left\{-\Bigg|_{\alpha'=0}^{\alpha'=\pm\varepsilon}\frac{1}{\sqrt{\left(\alpha'+\frac{\alpha\bar{\varphi}^2}{2}\right)^2-\frac{\alpha^2\bar{\varphi}^4}{4}+(b^2+\alpha^2)\,\bar{\varphi}^2}}\right.$$

$$\left.-\frac{\alpha\bar{\varphi}^2}{2}\,\frac{1}{(b^2+\alpha^2)\,\bar{\varphi}^2-\frac{\alpha^2\bar{\varphi}^4}{4}}\Bigg|_{\alpha'=0}^{\alpha'=\pm\varepsilon}\frac{\alpha'+\frac{\alpha\bar{\varphi}^2}{2}}{\sqrt{\left(\alpha'+\frac{\alpha\bar{\varphi}^2}{2}\right)^2-\frac{\alpha^2\bar{\varphi}^4}{4}+(b^2+\alpha^2)\,\bar{\varphi}^2}}\right\}$$

$$= -\int_0^\delta d\bar{\varphi}\int_0^1 \alpha(1-\alpha)\,d\alpha\left\{\frac{1}{\sqrt{(b^2+\alpha^2\pm\alpha\varepsilon)\varphi^2+\varepsilon^2}}-\frac{1}{\sqrt{b^2+\alpha^2}\,\varphi}\right.$$

$$+\frac{\alpha\left(\pm\varepsilon+\frac{\alpha\varphi^2}{2}\right)}{2\left(b^2+\alpha^2-\frac{\alpha^2\varphi^2}{4}\right)\sqrt{(b^2+\alpha^2\pm\alpha\varepsilon)\varphi^2+\varepsilon^2}}$$

$$\left.-\frac{\alpha^2\varphi}{4\left(b^2+\alpha^2-\frac{\alpha^2\varphi^2}{4}\right)\sqrt{b^2+\alpha^2}}\right\}.$$

Die einmal integrierten Glieder sind mit Ausnahme des zweiten endlich im ganzen Integrationsgebiet. Für $0 < \alpha < 1$ können wir die Integration in bezug auf α' von $-\varepsilon$ bis $+\varepsilon$ ausführen, und dann ist unmittelbar zu erkennen, daß alle in bezug auf α' integrierten Glieder auch für $\bar{\varphi} \to 0$, $\varepsilon \to 0$ endlich bleiben, indem sich immer zwei und zwei ins Unendliche wachsende Glieder einander aufheben. Das Ergebnis von einer Integration über einen infinitesimalen Bereich strebt also in diesem Falle mit dem Bereich gegen Null. Für $\alpha = 0$ und $\alpha = 1$ aber wird das zweite integrierte Glied im Integrationsgebiet unendlich. Lassen wir α gegen 0 bzw. 1 streben, fallen die Integrale in bezug auf α' von $\alpha' = -\alpha$ bis $\alpha' = \alpha$ bzw. von $\alpha' = -(1-\alpha)$ bis $\alpha' = 1-\alpha$ endlich aus und streben mit ε und mit dem Integrationsgebiet in α oder $\bar{\varphi}$ dem Wert Null zu. Der übrige Teil des Integrals von $\alpha' = \alpha$ bis $\alpha' = \varepsilon - \alpha$ bzw. von $\alpha' = -\varepsilon + 1 - \alpha$ bis $\alpha' = -(1-\alpha)$ wird unendlich höchstens wie $1/\alpha$ bzw. $1/(1-\alpha)$. Wegen der Faktoren α und $1-\alpha$ im Integranden ist also die Integration in bezug auf α über einen singularitätsfreien Ausdruck auszuführen. Das Ergebnis der Integration in bezug auf α strebt also gegen Null zugleich mit dem Integrationsbereich in α oder $\bar{\varphi}$, auch wenn dieser Bereich sich bis an die Singularitätsstellen $\alpha = 0$ und $\alpha = 1$ der induzierten Geschwindigkeiten erstrecken. Dasselbe gilt selbstverständlich um so mehr von dem Integrale (29), wenn $i > 0$ ist.

Dem Integrale (6) entsprechend, haben wir auch das Integral:

$$(30)\quad \int_0^\delta d\bar{\varphi}\int_0^1 \alpha(1-\alpha)\,d\alpha\int_0^{\pm\varepsilon}\frac{\alpha'^{\,i}\varphi^2\,d\alpha'}{\{(b^2+\alpha^2+\alpha\alpha')\varphi^2+\alpha'^2\}^{3/2}}\,(i=0,1,..)$$

zu untersuchen. Dieses Integral ist, abgesehen von dem Faktor $-\frac{\alpha}{2}$, für $i=0$ dasselbe wie das zweite von den Integralen, in die wir eben das Integral (29) bei $i=0$ zerlegt haben und von dem wir gezeigt haben, daß es mit dem Integrationsgebiet verschwindet. Dieses gilt selbstverständlich auch hier um so mehr für $i>0$.

Wenden wir uns schließlich dem Integrale:

$$(31)\quad \int\limits_0^{\delta} d\bar{\varphi} \int\limits_0^{1} \alpha(1-\alpha)\,d\alpha \int\limits_0^{\pm\varepsilon} \frac{\alpha'^{\,i+1}\varphi^4\,d\alpha'}{\{(b^2+\alpha^2+\alpha\alpha')\varphi^2+\alpha'^2\}^{3/2}}\,(i=0,1,..)$$

zu, das dem Integrale (7) entspricht. Wir bekommen für $i=-1$, wenn δ klein ist:

$$\left|\int\limits_0^{\pm\varepsilon} \frac{\varphi^4\,d\alpha'}{\left\{\left(\alpha'+\frac{\alpha\varphi^2}{2}\right)^2-\frac{\alpha^2\varphi^4}{4}+(b^2+\alpha^2)\varphi^2\right\}^{3/2}}\right|$$

$$<\left|\frac{\varphi^4}{(b^2+\alpha^2)\varphi^2-\frac{\alpha^2\varphi^4}{4}}\int\limits_0^{\pm\varepsilon}\frac{d\alpha'}{\left\{\left(\alpha'+\frac{\alpha\varphi^2}{2}\right)^2-\frac{\alpha^2\varphi^4}{4}+(b^2+\alpha^2)\varphi^2\right\}^{3/2}}\right|$$

$$=\frac{1}{\left\{(b^2+\alpha^2)-\frac{\alpha^2\varphi^2}{4}\right\}^2}\cdot\left|\frac{\pm\varepsilon+\frac{\alpha\varphi^2}{2}}{\sqrt{\left(\pm\varepsilon+\frac{\alpha\varphi^2}{2}\right)^2-\frac{\alpha^2\varphi^4}{4}+(b^2+\alpha^2)\varphi^2}}-\frac{\alpha\varphi}{2\sqrt{b^2+\alpha^2}}\right|.$$

Die integrierten Glieder sind also hier endlich, und das Ergebnis verschwindet mit dem Integrationsgebiet in α oder $\bar{\varphi}$. Dieses gilt um so mehr für $i\geq 0$.

Wir haben also gezeigt, daß die beabsichtigte Veränderung der Integrationsfolge in (17) und (18) zulässig ist, und wir schreiben nunmehr die Funktionen $c_{\mu,\nu}(b,m)$ und $d_{\mu,\nu}(b,m)$:

$$(32)\quad \begin{cases} c_{\mu,\nu}=-\frac{1}{4\pi}\sum\limits_{k=0}^{m-1}\int\limits_0^{\infty}d\bar{\varphi}\int\limits_0^{1}b\,d\alpha\int\limits_0^{1}\bar{\alpha}^{\mu+1}(1-\bar{\alpha})\,\alpha^{\nu}\,[(\nu+1)-(\nu+2)\alpha] \\ \qquad\cdot\frac{\bar{\alpha}-\alpha\cos(\varphi-\varphi_k)-\alpha\varphi\sin(\varphi-\varphi_k)}{\{[\bar{\alpha}-\alpha\cos(\varphi-\varphi_k)]^2+\alpha^2\sin^2(\varphi-\varphi_k)+b^2\cdot\varphi^2\}^{3/2}}\,d\bar{\alpha}. \end{cases}$$

$$(33)\quad \left\{ \begin{aligned} d_{\mu,\nu} = & -\frac{1}{4\pi}\sum_{k=0}^{m-1}\int_0^\infty d\bar{\varphi}\int_0^1 d\alpha\int_0^1 \alpha^{\mu+2}(1-\alpha)\,\bar{\alpha}^{\nu+1}\left[(\nu+1)-(\nu+2)\bar{\alpha}\right] \\ & \cdot\frac{\bar{\alpha}-\alpha\cos(\bar{\varphi}-\varphi_k)}{\{[\bar{\alpha}-\alpha\cos(\bar{\varphi}-\varphi_k)]^2+\alpha^2\sin^2(\bar{\varphi}-\varphi_k)+b^2\bar{\varphi}^2\}^{3/2}}\,d\bar{\alpha}. \end{aligned} \right.$$

Im Ausdrucke (32) haben wir ferner α und $\bar{\alpha}$ vertauscht, also die Integrationsfolge zwischen α und $\bar{\alpha}$ verändert. Daß dieses zulässig ist, sieht man unmittelbar aus der oben durchgeführten Untersuchung des Integrals über das Singularitätsgebiet. Den Integralen in bezug auf α', die oben endlich blieben, entsprechen hier Integrale, die gleichfalls endlich bleiben, und den Integralen in α', die dort für $\alpha = 0$ und $\alpha = 1$ unendlich wurden, aber wegen der Faktoren α und $(1\,\alpha\,-)$ keine Singularitäten bei der fortgesetzten Integration aufwiesen, entsprechen hier Integrale, die wegen der Faktoren $\bar{\alpha}$ und $(1\,\bar{\alpha}\,-)$ im Integranden vom Typus (29) sind, aber mit $i = 1$ anstatt $i = 0$. Diese Integrale verschwinden wie vorher mit dem Integrationsbereich, und die vorgenommene Veränderung der Integrationsfolge ist auch hier zulässig.

Die Ausdrücke (32) und (33) wollen wir im allgemeinen Fall nicht formelmäßig auswerten. Was für spezielle Werte von μ und ν eine ziemlich einfache Sache ist, führt im allgemeinen Fall auf sehr lange und unübersichtliche Formeln. Daher sollen für den allgemeinen Fall (32) und (33) nur in großen Zügen behandelt werden und näher nur auf die auftretenden Integraltypen eingegangen werden. Die speziellen Fälle werden dann unschwer erledigt nach einfachen Koeffizientenbestimmungen vorgenommener Entwicklungen.

Wir schreiben die Zähler der Integranden in (32) und (33) als Summen von Potenzen von $\bar{\alpha} - \alpha\cos(\bar{\varphi} - \varphi_k)$ und bekommen dann Integrale folgender Typen:

$$(34)\quad \left\{ \begin{aligned} & \int_0^\infty \cos^{\mu'+1-l}(\bar{\varphi}-\varphi_k)\,d\bar{\varphi}\int_0^1 \alpha^{\mu'+\nu'+1-l}\,d\alpha \\ & \cdot\int_0^1 \frac{[\bar{\alpha}-\alpha\cos(\bar{\varphi}-\varphi_k)]^{l+1}\,d\bar{\alpha}}{\{[\bar{\alpha}-\alpha\cos(\bar{\varphi}-\varphi_k)]^2+\alpha^2\sin^2(\bar{\varphi}-\varphi_k)+b^2\bar{\varphi}^2\}^{3/2}}. \end{aligned} \right.$$

$$
(35)\quad \left\{
\begin{aligned}
&\int_0^\infty \bar{\varphi}\sin(\bar{\varphi}-\varphi_k)\cos^{\mu'+1-l}(\bar{\varphi}-\varphi_k)\,d\bar{\varphi}\int_0^1 \alpha^{\mu'+\nu'+2-l}\,d\alpha\\
&\cdot\int_0^1 \frac{[\bar{\alpha}-\alpha\cos(\bar{\varphi}-\varphi_k)]^l\,d\bar{\alpha}}{\{[\bar{\alpha}-\alpha\cos(\bar{\varphi}-\varphi_k)]^2+\alpha^2\sin^2(\bar{\varphi}-\varphi_k)+b^2\bar{\varphi}^2\}^{3/2}}\,.
\end{aligned}
\right.
$$

wo:

$$\mu',\nu' = 0, 1, 2\ \ldots$$

$$l = 0, 1, \ldots, \mu'+1.$$

Diese beiden Integraltypen lassen sich schreiben:

$$
(36)\quad \left\{
\begin{aligned}
&\int_0^\infty \bar{\varphi}^\delta \sin^\delta(\bar{\varphi}-\varphi_k)\cos^i(\bar{\varphi}-\varphi_k)\,d\bar{\varphi}\int_0^1 \alpha^j\,d\alpha\\
&\cdot\int_0^1 \frac{[\bar{\alpha}-\alpha\cos(\bar{\varphi}-\varphi_k)]^l\,d\bar{\alpha}}{\{[\bar{\alpha}-\alpha\cos(\bar{\varphi}-\varphi_k)]^2+\alpha^2\sin^2(\bar{\varphi}-\varphi_k)+b^2\bar{\varphi}^2\}^{3/2}}\,,\\
&\qquad\qquad \delta = 0, 1,\qquad i, j, l = 0, 1, 2\ldots
\end{aligned}
\right.
$$

Durch partielle Integration bekommen wir in bezug auf $\bar{\alpha}$ integrierte Glieder vom Typus:

$$
(37)\quad \left\{
\begin{aligned}
&\int_0^\infty \bar{\varphi}^\delta \sin^\delta(\bar{\varphi}-\varphi_k)\cos^i(\bar{\varphi}-\varphi_k)\,d\bar{\varphi}\int_0^1 \alpha^j\,[\bar{\alpha}_0-\alpha\cos(\bar{\varphi}-\varphi_k)]^m\\
&\cdot\{[\bar{\alpha}_0-\alpha\cos(\bar{\varphi}-\varphi_k)]^2+\alpha^2\sin^2(\bar{\varphi}-\varphi_k)+b^2\bar{\varphi}^2\}^{n-\frac{1}{2}}\,d\alpha\\
&\qquad\qquad \delta, \bar{\alpha}_0 = 0, 1,\quad i, j, l, m, n = 0, 1, 2, \ldots
\end{aligned}
\right.
$$

und, wenn l gerade ist, noch ein Glied vom Typus:

$$
(38)\quad \left\{
\begin{aligned}
&\int_0^\infty \bar{\varphi}^\delta \sin^\delta(\bar{\varphi}-\varphi_k)\cos^i(\bar{\varphi}-\varphi_k)\,d\bar{\varphi}\int_0^1 \alpha^j\,d\alpha\\
&\cdot\int_0^1 \{[\bar{\alpha}-\alpha\cos(\bar{\varphi}-\varphi_k)]^2+\alpha^2\sin^2(\bar{\varphi}-\varphi_k)\\
&\qquad\qquad\qquad\qquad +b^2\bar{\varphi}^2\}^{p-\frac{3}{2}}\,d\bar{\alpha},
\end{aligned}
\right.
$$

mit $p = \frac{1}{2}l = 0, 1, \ldots$

Wir setzen in (38) im Falle $p = 0$ [wo laut (35) $\delta = 1$]:

$$\operatorname{arc\,tg}\frac{\bar{\alpha}-\alpha\cos(\bar{\varphi}-\varphi_k)}{\sqrt{\alpha^2\sin^2(\bar{\varphi}-\varphi_k)+b^2\bar{\varphi}^2}} = z,$$

und im Falle $p = 1, 2, \ldots$

$$\mathfrak{Ar}\,\mathfrak{Sin}\,\frac{\bar{a} - \alpha\cos(\bar{\varphi} - \varphi_k)}{\sqrt{\alpha^2\sin^2(\bar{\varphi} - \varphi_k) + b^2\bar{\varphi}^2}} = u\,.$$

Wir werden dann auf Integrale von den Typen:

$$\int \cos z\,dz$$

und

$$\int \mathfrak{Cof}^{2p-2} u\,du$$

geführt, und durch Integration bzw. wiederholte partielle Integrationen dieser Ausdrücke finden wir leicht, daß (38) sich durch Integrale folgender Typen darstellen läßt:

$$(39)\quad \left\{\begin{aligned}&\int\limits_0^\infty \bar{\varphi}\sin(\bar{\varphi} - \varphi_k)\cos^i(\bar{\varphi} - \varphi_k)\,d\bar{\varphi}\\ &\cdot\int\limits_0^1 \alpha^j \frac{[\bar{a}_0 - \alpha\cos(\bar{\varphi} - \varphi_k)]\,d\alpha}{[\alpha^2\sin^2(\bar{\varphi} - \varphi_k) + b^2\bar{\varphi}^2]\sqrt{[\bar{a}_0 - \alpha\cos(\bar{\varphi} - \varphi_k)]^2 + \alpha^2\sin^2(\bar{\varphi} - \varphi_k) + b^2\bar{\varphi}^2}}\,.\end{aligned}\right.$$

$$(40)\quad \left\{\begin{aligned}&\int\limits_0^\infty \bar{\varphi}^\delta \sin^\delta(\bar{\varphi} - \varphi_k)\cos^i(\bar{\varphi} - \varphi_k)\,d\bar{\varphi}\int\limits_0^1 \alpha^j\{\alpha^2\sin^2(\bar{\varphi} - \varphi_k)\\ &\qquad + b^2\bar{\varphi}^2\}^q[\bar{a}_0 - \alpha\cos(\bar{\varphi} - \varphi_k)]\{[\bar{a}_0 - \alpha\cos(\bar{\varphi} - \varphi_k)]^2\\ &\qquad + \alpha^2\sin^2(\bar{\varphi} - \varphi_k) + b^2\bar{\varphi}^2\}^{r+\frac{1}{2}}\,d\alpha\,.\end{aligned}\right.$$

$$(41)\quad \left\{\begin{aligned}&\int\limits_0^\infty \bar{\varphi}^\delta \sin^\delta(\bar{\varphi} - \varphi_k)\cos^i(\bar{\varphi} - \varphi_k)\,d\bar{\varphi}\int\limits_0^1 \alpha^j\{\alpha^2\sin^2(\bar{\varphi} - \varphi_k)\\ &\qquad + b^2\bar{\varphi}^2\}^q\,\mathfrak{Ar}\,\mathfrak{Sin}\,\frac{\bar{a}_0 - \alpha\cos(\bar{\varphi} - \varphi_k)}{\sqrt{\alpha^2\sin^2(\bar{\varphi} - \varphi_k) + b^2\bar{\varphi}^2}}\,d\alpha\,.\end{aligned}\right.$$

$$\delta,\ \bar{a}_0 = 0, 1\,. \qquad i, j, q, r = 0, 1, 2, \ldots$$

Werden in (37) und (39) bis (41) die Binome und in (37) und (40) auch die auftretenden Potenzen von α um

$$\alpha = \bar{a}_0\cos(\bar{\varphi} - \varphi_k)$$

entwickelt, so werden die Integrale (37), (39) bis (41) auf folgende Integraltypen zurückgeführt:

$$(42)\quad \left\{\begin{aligned} &\int_0^\infty \overline{\varphi}^s \sin^t(\overline{\varphi}-\varphi_k)\cos^i(\overline{\varphi}-\varphi_k)\,d\overline{\varphi}\\ &\cdot\int_0^1 [\alpha-\bar{\alpha}_0\cos(\overline{\varphi}-\varphi_k)]^m\{[\alpha-\bar{\alpha}_0\cos(\overline{\varphi}-\varphi_k)]^2\\ &\qquad +\bar{\alpha}_0^{\,2}\sin^2(\overline{\varphi}-\varphi_k)+b^2\overline{\varphi}^2\}^{n-\frac{1}{2}}\,d\alpha,\end{aligned}\right.$$

$$(43)\quad \left\{\begin{aligned} &\int_0^\infty \overline{\varphi}^s \sin^t(\overline{\varphi}-\varphi_k)\cos^i(\overline{\varphi}-\varphi_k)\,d\overline{\varphi}\\ &\cdot\int_0^1 \frac{\alpha^m\,d\alpha}{[\alpha^2\sin^2(\varphi-\varphi_k)+b^2\varphi^2]\sqrt{[\alpha-\bar{\alpha}_0\cos(\varphi-\varphi_k)]^2+\bar{\alpha}_0^{\,2}\sin^2(\varphi-\varphi_k)+b^2\varphi^2}}\,.\end{aligned}\right.$$

$$(44)\quad \left\{\begin{aligned} &\int_0^\infty \overline{\varphi}^s \sin^t(\overline{\varphi}-\varphi_k)\cos^i(\overline{\varphi}-\varphi_k)\,d\varphi\\ &\cdot\int_0^1 \alpha^m\,\mathfrak{Ar}\,\mathfrak{Sin}\,\frac{\bar{\alpha}_0-\alpha\cos(\varphi-\varphi_k)}{\sqrt{\alpha^2\sin^2(\varphi-\varphi_k)+b^2\varphi^2}}\,d\alpha,\end{aligned}\right.$$

mit $\bar{\alpha}_0 = 0, 1$.

$i, m, n, s, t = 0, 1, 2, \ldots$ [Auch in (43) geben wir s und t diese Werte anstatt 1, da wir unten doch dieses allgemeinere Integral zu behandeln haben.]

Zuerst behandeln wir die Integrale vom Typus (42). Durch partielle Integration bekommen wir in bezug auf α integrierte Glieder vom Typus:

$$(45)\quad \left\{\begin{aligned} &\int_0^\infty \overline{\varphi}^s \sin^t(\overline{\varphi}-\varphi_k)\cos^i(\overline{\varphi}-\varphi_k)[\alpha_0\\ &\qquad -\bar{\alpha}_0\cos(\overline{\varphi}-\varphi_k)]^p\{[\alpha_0-\bar{\alpha}_0\cos(\overline{\varphi}-\varphi_k)]^2\\ &\qquad +\bar{\alpha}_0^{\,2}\sin^2(\overline{\varphi}-\varphi_k)+b^2\overline{\varphi}^2\}^{q+\frac{1}{2}}\,d\varphi,\end{aligned}\right.$$

mit $\bar{\alpha}_0, \alpha = 0, 1$.

$i, p, q, s, t = 0, 1, 2, \ldots$

und, falls m gerade ist, auch ein in bezug auf α unintegriertes Glied vom Typus:

$$\int_0^\infty \bar{\varphi}^s \sin^t(\bar{\varphi}-\varphi_k)\cos^i(\bar{\varphi}-\varphi_k)\,d\bar{\varphi}$$

$$\cdot\int_0^1 \left\{[\alpha-\bar{\alpha}_0\cos(\bar{\varphi}-\varphi_k)]^2+\bar{\alpha}_0{}^2\sin^2(\bar{\varphi}-\varphi_k)+b^2\bar{\varphi}^2\right\}^{r-\frac{1}{2}}d\alpha,$$

mit $i, r, s, t = 0, 1, 2, \ldots$

Dieses Integral ist in bezug auf α von demselben Typus wie (38) in bezug auf $\bar{\alpha}$ im Falle $p \geqq 1$ und gibt also bei Integration in bezug auf α Integrale folgender Typen:

$$\begin{aligned}\int_0^\infty \bar{\varphi}^s \sin^t(\bar{\varphi}-\varphi_k)\cos^i(\bar{\varphi}-\varphi_k)&\{\bar{\alpha}_0{}^2\sin^2(\bar{\varphi}-\varphi_k)\\ &+b^2\bar{\varphi}^2\}^q\{\alpha_0-\bar{\alpha}_0\cos(\bar{\varphi}-\varphi_k)\}\{[\alpha_0-\bar{\alpha}_0\cos(\bar{\varphi}-\varphi_k)]^2\\ &+\bar{\alpha}_0\sin^2(\bar{\varphi}-\varphi_k)+b^2\bar{\varphi}^2\}^{r+\frac{1}{2}}d\bar{\varphi},\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\int_0^\infty \bar{\varphi}^s \sin^t(\bar{\varphi}-\varphi_k)\cos^i(\bar{\varphi}-\varphi_k)&\{\bar{\alpha}_0{}^2\sin^2(\bar{\varphi}-\varphi_k)\\ &+b^2\bar{\varphi}^2\}^q\,\mathfrak{Ar}\,\mathfrak{Sin}\,\frac{\alpha_0-\bar{\alpha}_0\cos(\varphi-\varphi_k)}{\sqrt{\bar{\alpha}_0{}^2\sin^2(\varphi-\varphi_k)+b^2\varphi^2}}\,d\bar{\varphi},\end{aligned}$$

mit $i, q, r, s, t = 0, 1, 2, \ldots$

Wenn hier und in (45) die Binome und Trinome entwickelt werden, bekommt man schließlich von (42) die folgenden Integraltypen:

$$\tag{46}\left\{\begin{aligned}&\int_0^\infty \bar{\varphi}^s\sin^t(\bar{\varphi}-\varphi_k)\\ &\cdot\cos^i(\bar{\varphi}-\varphi_k)\sqrt{b^2\bar{\varphi}^2-2\alpha_0\bar{\alpha}_0\cos(\bar{\varphi}-\varphi_k)+\alpha_0{}^2+\bar{\alpha}_0{}^2}\,d\bar{\varphi},\end{aligned}\right.$$

$$\tag{47}\left\{\begin{aligned}&\int_0^\infty \bar{\varphi}^s\sin^t(\bar{\varphi}-\varphi_k)\\ &\cdot\cos^i(\bar{\varphi}-\varphi_k)\,\mathfrak{Ar}\,\mathfrak{Sin}\,\frac{\alpha_0-\bar{\alpha}_0\cos(\varphi-\varphi_k)}{\sqrt{\bar{\alpha}_0{}^2\sin^2(\varphi-\varphi_k)+b^2\varphi^2}}\,d\bar{\varphi},\end{aligned}\right.$$

mit $\alpha_0, \bar{\alpha}_0 = 0, 1.$

$i, s, t = 0, 1, 2, \ldots$

Dann behandeln wir die Integrale vom Typus (44). Wir führen eine partielle Integration aus, indem wir zuerst den

Faktor α^m integrieren. So bekommen wir ein in bezug auf α integriertes Glied von demselben Typus wie (47) und ein unintegriertes Glied, das aus Integralen vom Typus (48) zusammengesetzt ist; diesen Typus haben wir also jetzt schließlich zu behandeln.

Wir schreiben das Integral (48):

$$\int_0^\infty \bar{\varphi}^s \sin^{t-2}(\bar{\varphi}-\varphi_k)\cos^i(\bar{\varphi}-\varphi_k)\,d\bar{\varphi}$$

$$\cdot\int_0^1 \frac{\alpha^m\,d\alpha}{\left[\alpha^2+\dfrac{b^2\phi^2}{\sin^2(\phi-\varphi_k)}\right]\sqrt{[\alpha-\bar{a}_0\cos(\phi-\varphi_k)]^2+\bar{a}_0{}^2\sin^2(\phi-\varphi_k)+b^2\phi^2}}\,.$$

Wir entwickeln α^m — oder α^{m-1}, wenn m ungerade ist — nach Potenzen von $\alpha^2+\dfrac{b^2\phi^2}{\sin^2(\phi-\varphi_k)}$ und werden so auf Integrale vom Typus:

$$\int_0^\infty \bar{\varphi}^s \sin^\tau(\bar{\varphi}-\varphi_k)\cos^i(\bar{\varphi}-\varphi_k)\,d\bar{\varphi}$$

$$\cdot\int_0^1 \frac{\left[\alpha^2+b^2\dfrac{\phi^2}{\sin^2(\phi-\varphi_k)}\right]^{n-1}\alpha^\delta\,d\alpha}{\sqrt{[\alpha-\bar{a}_0\cos(\phi-\varphi_k)]^2+\bar{a}_0{}^2\sin^2(\phi-\varphi_k)+b^2\phi^2}},$$

$$\tau=\ldots-2,-1,0,1,2,\ldots$$

$$s,i,n=0,1,2,\ldots;\quad \delta,\bar{\alpha}_0=0,1$$

geführt. Ferner entwickeln wir, wenn $n\geq 1$, den Zähler und die Potenzen von α um den Punkt $\alpha=\bar{\alpha}_0\cos(\bar{\varphi}-\varphi_k)$ und kommen so zu dem Integraltypus:

$$(48)\quad\begin{cases}\displaystyle\int_0^\infty \bar{\varphi}^s \sin^\tau(\bar{\varphi}-\varphi_k)\cos^i(\bar{\varphi}-\varphi_k)\,d\bar{\varphi}\\[2ex] \displaystyle\cdot\int_0^1 \frac{[\alpha-\bar{a}_0\cos(\phi-\varphi_k)]^p\,d\alpha}{\sqrt{[\alpha-\bar{a}_0\cos(\phi-\varphi_k)]^2+\bar{\alpha}_0{}^2\sin^2(\phi-\varphi_k)+b^2\phi^2}}\end{cases}$$

und für $n = 0$ zu:

$$(49)\quad \begin{cases} \displaystyle\int_0^\infty \bar{\varphi}^s \sin^\tau(\bar{\varphi} - \varphi_k) \cos^i(\bar{\varphi} - \varphi_k)\, d\varphi \\ \displaystyle\cdot \int_0^1 \frac{\alpha^\delta\, d\alpha}{\left[\alpha^2 + \dfrac{b^2\varphi^2}{\sin^2(\varphi - \varphi_k)}\right] \sqrt{\alpha^2 - 2\alpha\bar{\alpha}_0 \cos(\varphi - \varphi_k) + \bar{\alpha}_0^2 + b^2\varphi^2}} \end{cases}$$

mit $\delta, \bar{\alpha}_0 = 0, 1.$

$$\tau = \ldots -2, -1, 0, 1, 2, \ldots; \qquad i, p, s = 0, 1, 2, \ldots$$

Das Integral (48) ist in bezug auf α von demselben Typus wie (42); es wird also auf die folgenden Integrale in $\bar{\varphi}$, entsprechend (46) und (47), zurückgeführt:

$$(50)\quad \begin{cases} \displaystyle\int_0^\infty \bar{\varphi}^s \sin^\tau(\bar{\varphi} - \varphi_k) \\ \displaystyle\cdot \cos^i(\bar{\varphi} - \varphi_k) \sqrt{b^2\bar{\varphi}^2 - 2\alpha_0\bar{\alpha}_0 \cos(\bar{\varphi} - \varphi_k) + \alpha_0^2 + \bar{\alpha}_0^2}\, d\bar{\varphi}, \end{cases}$$

$$(51)\quad \begin{cases} \displaystyle\int_0^\infty \bar{\varphi}^s \sin^\tau(\bar{\varphi} - \varphi_k) \cos^i(\bar{\varphi} - \varphi_k) \{\ln[\alpha_0 - \bar{\alpha}_0 \cos(\bar{\varphi} - \varphi_k) \\ \qquad\qquad + \sqrt{b^2\bar{\varphi}^2 - 2\alpha_0\bar{\alpha}_0 \cos(\bar{\varphi} - \varphi_k) + \bar{\alpha}_0^2 + \alpha_0^2}] \\ \qquad\qquad - \tfrac{1}{2}\ln[\bar{\alpha}_0^2 \sin^2(\bar{\varphi} - \varphi_k) + b^2\bar{\varphi}^2]\}, \end{cases}$$

mit $i, s = 0, 1, 2, \ldots$

$$\tau = \ldots, -2, -1, 0, 1, 2, \ldots; \quad \alpha_0, \bar{\alpha}_0 = 0, 1.$$

Die Integraltypen (50) und (51) fassen in sich natürlich (46) und (47) ein. „Ar Sin“ in (47) ist in (51) als „ln“ geschrieben.

Jetzt haben wir zuerst die noch übrig gebliebene Integration in bezug auf α in (49) auszuführen.

Wir schreiben:

$$\int_0^1 \frac{d\alpha}{\left[\alpha^2+\frac{b^2\varphi^2}{\sin^2(\varphi-\varphi_k)}\right]\sqrt{\alpha^2-2\alpha\bar{\alpha}_0\cos(\varphi-\varphi_k)+\bar{\alpha}_0^2+b^2\varphi^2}}$$

$$=-\frac{i\sin(\varphi-\varphi_k)}{2b\varphi}\int_0^1 \frac{d\alpha}{\left[\alpha-\frac{ib\varphi}{\sin(\varphi-\varphi_k)}\right]\sqrt{\alpha^2-2\alpha\bar{\alpha}_0\cos(\varphi-\varphi_k)+\bar{\alpha}_0^2+b^2\varphi^2}}$$

$$+\frac{i\sin(\varphi-\varphi_k)}{2b\varphi}\int_0^1 \frac{d\alpha}{\left[\alpha+\frac{ib\varphi}{\sin(\varphi-\varphi_k)}\right]\sqrt{\alpha^2-2\alpha\bar{\alpha}_0\cos(\varphi-\varphi_k)+\bar{\alpha}_0^2+b^2\varphi^2}},$$

und

$$\int_0^1 \frac{\alpha\,d\alpha}{\left[\alpha^2+\frac{b^2\varphi^2}{\sin^2(\varphi-\varphi_k)}\right]\sqrt{\alpha^2-2\alpha\bar{\alpha}_0\cos(\varphi-\varphi_k)+\bar{\alpha}_0^2+b^2\varphi^2}}$$

$$=\frac{1}{2}\int_0^1 \frac{d\alpha}{\left[\alpha-\frac{ib\varphi}{\sin(\varphi-\varphi_k)}\right]\sqrt{\alpha^2-2\alpha\bar{\alpha}_0\cos(\varphi-\varphi_k)+\bar{\alpha}_0^2+b^2\varphi^2}}$$

$$+\frac{1}{2}\int_0^1 \frac{d\alpha}{\left[\alpha+\frac{ib\varphi}{\sin(\varphi-\varphi_k)}\right]\sqrt{\alpha^2-2\alpha\bar{\alpha}_0\cos(\varphi-\varphi_k)+\bar{\alpha}_0^2+b^2\varphi^2}}\,.$$

Durch die Substitution:

$$t=\alpha+\sqrt{\alpha^2-2\alpha\bar{\alpha}_0\cos(\bar{\varphi}-\varphi_k)+\bar{\alpha}_0^2+b^2\bar{\varphi}^2}$$

führen wir den Integrand in eine rationale Funktion über, nehmen eine Partialbruchzerlegung vor und bekommen sodann nach Integration:

$$\int_0^1 \frac{d\alpha}{\left[\alpha\mp\frac{ib\varphi}{\sin(\varphi-\varphi_k)}\right]\sqrt{\alpha^2-2\alpha\bar{\alpha}_0\cos(\varphi-\varphi_k)+\bar{\alpha}_0^2+b^2\varphi^2}}$$

$$=\frac{\bar{\alpha}_0\sin^2(\varphi-\varphi_k)\pm ib\varphi\cos(\varphi-\varphi_k)\sin(\varphi-\varphi_k)}{\bar{\alpha}_0^2\sin^2(\varphi-\varphi_k)+b^2\varphi^2\cos^2(\varphi-\varphi_k)}$$

$$\cdot\Bigg[\ln\frac{t-\bar{\alpha}_0\mp\frac{ib\varphi}{\sin(\varphi-\varphi_k)}[1-\cos(\varphi-\varphi_k)]}{t+\bar{\alpha}_0\mp\frac{ib\varphi}{\sin(\varphi-\varphi_k)}[1+\cos(\varphi-\varphi_k)]}\Bigg]_{\alpha=0}^{\alpha=1}.$$

Also bekommen wir:

$$
\begin{aligned}
&\int\limits_0^1 \frac{d\alpha}{\left(\alpha^2+\dfrac{b^2\bar{\varphi}^2}{\sin^2(\bar{\varphi}-\varphi_k)}\right)\sqrt{\alpha^2-2\alpha\bar{\alpha}_0\cos(\bar{\varphi}-\varphi_k)+\bar{\alpha}_0{}^2+b^2\bar{\varphi}^2}}\\
&=\frac{\sin^2(\bar{\varphi}-\varphi_k)\cos(\bar{\varphi}-\varphi_k)}{\bar{\alpha}_0{}^2\sin^2(\bar{\varphi}-\varphi_k)+b^2\bar{\varphi}^2\cos^2(\bar{\varphi}-\varphi_k)}\\
&\cdot\Bigg|_{\alpha=0}^{\alpha=1}\Bigg\{\ln\Big[\Big(\sqrt{\alpha^2-2\alpha\bar{\alpha}_0\cos(\bar{\varphi}-\varphi_k)+\bar{\alpha}_0{}^2+b^2\bar{\varphi}^2}+\alpha-\bar{\alpha}_0\Big)^2\\
&+\frac{b^2\bar{\varphi}^2\big(1-\cos(\bar{\varphi}-\varphi_k)\big)^2}{\sin^2(\bar{\varphi}-\varphi_k)}\Big]\\
&-\ln\Big[\Big(\sqrt{\alpha^2-2\alpha\bar{\alpha}_0\cos(\bar{\varphi}-\varphi_k)+\bar{\alpha}_0{}^2+b^2\bar{\varphi}^2}+\alpha+\bar{\alpha}_0\Big)^2\\
&+\frac{b^2\bar{\varphi}^2\big(1+\cos(\bar{\varphi}-\varphi_k)\big)^2}{\sin^2(\bar{\varphi}-\varphi_k)}\Big]\Bigg\}-\frac{\bar{\alpha}_0\sin^3(\bar{\varphi}-\varphi_k)}{b\bar{\varphi}\,[\bar{\alpha}_0{}^2\sin^2(\bar{\varphi}-\varphi_k)+b^2\bar{\varphi}^2\cos^2(\bar{\varphi}-\varphi_k)]}\\
&\cdot\Bigg|_{\alpha=0}^{\alpha=1}\Bigg\{\operatorname{arctg}\frac{b\bar{\varphi}\,[1-\cos(\bar{\varphi}-\varphi_k)]}{\sin(\bar{\varphi}-\varphi_k)\Big[\sqrt{\alpha^2-2\alpha\bar{\alpha}_0\cos(\bar{\varphi}-\varphi_k)+\bar{\alpha}_0{}^2+b^2\bar{\varphi}^2}+\alpha-\bar{\alpha}_0\Big]}\\
&-\operatorname{arctg}\frac{b\bar{\varphi}\,[1+\cos(\bar{\varphi}-\varphi_k)]}{\sin(\bar{\varphi}-\varphi_k)\Big[\sqrt{\alpha^2-2\alpha\bar{\alpha}_0\cos(\bar{\varphi}-\varphi_k)+\bar{\alpha}_0{}^2+b^2\bar{\varphi}^2}+\alpha+\bar{\alpha}_0\Big]},
\end{aligned}
$$

und

$$
\begin{aligned}
&\int\limits_0^1 \frac{\alpha\,d\alpha}{\left(\alpha^2+\dfrac{b^2\bar{\varphi}^2}{\sin^2(\bar{\varphi}-\varphi_k)}\right)\sqrt{\alpha^2-2\alpha\bar{\alpha}_0\cos(\bar{\varphi}-\varphi_k)+\bar{\alpha}_0{}^2+b^2\bar{\varphi}^2}}\\
&=\frac{\bar{\alpha}_0\sin^2(\bar{\varphi}-\varphi_k)}{\bar{\alpha}_0{}^2\sin^2(\bar{\varphi}-\varphi_k)+b^2\bar{\varphi}^2\cos^2(\bar{\varphi}-\varphi_k)}\\
&\cdot\Bigg|_{\alpha=0}^{\alpha=1}\Bigg\{\ln\Big[\Big(\sqrt{\alpha^2-2\alpha\bar{\alpha}_0\cos(\bar{\varphi}-\varphi_k)+\bar{\alpha}_0{}^2+b^2\bar{\varphi}^2}+\alpha-\bar{\alpha}_0\Big)^2\\
&+\frac{b^2\bar{\varphi}^2\big(1-\cos(\bar{\varphi}-\varphi_k)\big)^2}{\sin^2(\bar{\varphi}-\varphi_k)}\Big]\\
&-\ln\Big[\Big(\sqrt{\alpha^2-2\alpha\bar{\alpha}_0\cos(\bar{\varphi}-\varphi_k)+\bar{\alpha}_0{}^2+b^2\bar{\varphi}^2}+\alpha+\bar{\alpha}_0\Big)^2\\
&+\frac{b^2\bar{\varphi}^2\big(1+\cos(\bar{\varphi}-\varphi_k)\big)^2}{\sin^2(\bar{\varphi}-\varphi_k)}\Big]\Bigg\}+\frac{b\bar{\varphi}\sin(\bar{\varphi}-\varphi_k)\cos(\bar{\varphi}-\varphi_k)}{\bar{\alpha}_0{}^2\sin^2(\bar{\varphi}-\varphi_k)+b^2\bar{\varphi}^2\cos^2(\bar{\varphi}-\varphi_k)}\\
&\cdot\Bigg|_{\alpha=0}^{\alpha=1}\Bigg\{\operatorname{arctg}\frac{b\bar{\varphi}\,[1-\cos(\bar{\varphi}-\varphi_k)]}{\sin(\bar{\varphi}-\varphi_k)\Big[\sqrt{\alpha^2-2\alpha\bar{\alpha}_0\cos(\bar{\varphi}-\varphi_k)+\bar{\alpha}_0{}^2+b^2\bar{\varphi}^2}+\alpha-\bar{\alpha}_0\Big]}\\
&-\operatorname{arctg}\frac{b\bar{\varphi}\,[1+\cos(\bar{\varphi}-\varphi_k)]}{\sin(\bar{\varphi}-\varphi_k)\Big[\sqrt{\alpha^2-2\alpha\bar{\alpha}_0\cos(\bar{\varphi}-\varphi_k)+\bar{\alpha}_0{}^2+b^2\bar{\varphi}^2}+\alpha+\bar{\alpha}_0\Big]}\Bigg\},
\end{aligned}
$$

wo $\bar{\alpha}_0 = 0,\ 1.$

Diese Ausdrücke in (49) eingeführt geben Integrale in bezug auf $\bar{\varphi}$ von den folgenden Typen:

$$\left\{\begin{aligned}&\int\limits_0^\infty \frac{\bar{\varphi}^s \sin^\tau(\bar{\varphi}-\varphi_k)\cos^i(\bar{\varphi}-\varphi_k)}{\bar{\alpha}_0^2\sin^2(\bar{\varphi}-\varphi_k)+b^2\bar{\varphi}^2\cos^2(\bar{\varphi}-\varphi_k)}\\ &\ln\Big[\Big(\sqrt{\alpha_0^2-2\alpha_0\bar{\alpha}_0\cos(\bar{\varphi}-\varphi_k)+\bar{\alpha}_0^2+b^2\bar{\varphi}^2}+\alpha_0-\bar{\alpha}_0\Big)^2\\ &+\frac{b^2\bar{\varphi}^2\big(1-\cos(\bar{\varphi}-\varphi_k)\big)^2}{\sin^2(\bar{\varphi}-\varphi_k)}\Big]\,d\bar{\varphi}\,.\end{aligned}\right. \tag*{52)}$$

$$\left\{\begin{aligned}&\int\limits_0^\infty \frac{\bar{\varphi}^s \sin^\tau(\bar{\varphi}-\varphi_k)\cos^i(\bar{\varphi}-\varphi_k)}{\bar{\alpha}_0^2\sin^2(\bar{\varphi}-\varphi_k)+b^2\bar{\varphi}^2\cos^2(\bar{\varphi}-\varphi_k)}\\ &\ln\Big[\Big(\sqrt{\alpha_0^2-2\alpha_0\bar{\alpha}_0\cos(\bar{\varphi}-\varphi_k)+\bar{\alpha}_0^2+b^2\bar{\varphi}^2}+\alpha_0+\bar{\alpha}_0\Big)^2\\ &+\frac{b^2\bar{\varphi}^2\big(1+\cos(\bar{\varphi}-\varphi_k)\big)^2}{\sin^2(\bar{\varphi}-\varphi_k)}\Big]\,d\bar{\varphi}\,.\end{aligned}\right. \tag*{(53)}$$

$$\left\{\begin{aligned}&\int\limits_0^\infty \frac{\bar{\varphi}^{s-1} \sin^\tau(\bar{\varphi}-\varphi_k)\cos^i(\bar{\varphi}-\varphi_k)}{\bar{\alpha}_0^2\sin^2(\bar{\varphi}-\varphi_k)+b^2\bar{\varphi}^2\cos^2(\bar{\varphi}-\varphi_k)}\\ &\operatorname{arctg}\frac{b\bar{\varphi}\,[1-\cos(\bar{\varphi}-\varphi_k)]}{\sin(\bar{\varphi}-\varphi_k)\Big[\sqrt{\alpha_0^2-2\alpha_0\bar{\alpha}_0\cos(\bar{\varphi}-\varphi_k)+\bar{\alpha}_0^2+b^2\bar{\varphi}^2}+\alpha_0-\bar{\alpha}_0\Big]}\,d\bar{\varphi}\,.\end{aligned}\right. \tag*{(54)}$$

$$\left\{\begin{aligned}&\int\limits_0^\infty \frac{\bar{\varphi}^{s-1} \sin^\tau(\bar{\varphi}-\varphi_k)\cos^i(\bar{\varphi}-\varphi_k)}{\bar{\alpha}_0^2\sin^2(\bar{\varphi}-\varphi_k)+b^2\bar{\varphi}^2\cos^2(\bar{\varphi}-\varphi_k)}\\ &\operatorname{arctg}\frac{b\bar{\varphi}\,[1+\cos(\bar{\varphi}-\varphi_k)]}{\sin(\bar{\varphi}-\varphi_k)\Big[\sqrt{\alpha_0^2-2\alpha_0\bar{\alpha}_0\cos(\bar{\varphi}-\varphi_k)+\bar{\alpha}_0^2+b^2\bar{\varphi}^2}+\alpha_0+\bar{\alpha}_0\Big]}\,d\bar{\varphi}\end{aligned}\right. \tag*{(55)}$$

mit

$$\alpha_0,\ \bar{\alpha}_0 = 0,\ 1.$$

$$i,\ s = 0,\ 1,\ 2,\ \ldots$$

$$\tau = \ldots, -2, -1, 0, 1, 2, \ldots$$

Von den 3 Integrationen in den Ausdrücken (32) und (33) der Funktionen $c_{\mu,\nu}(b,m)$ und $d_{\mu,\nu}(b,m)$ haben wir nunmehr die beiden in bezug auf $\bar{\alpha}$ und α ausgeführt und sind auf einfache Integrale in bezug auf $\bar{\varphi}$ von den Typen (50)—(55) geführt worden. Es könnte so scheinen, als ob diese Integrale wegen der in den Integranden auftretenden Singularitäten keinen Sinn hätten. Dies ist aber nicht so, im Gegenteil sind wir schon am Ziele unserer gegenwärtigen Untersuchung. Aus der oben vorgenommenen Untersuchung der Integrale über die Singularitäten geht nämlich hervor, daß schon die 2fache Integration in bezug auf $\bar{\alpha}$ und α über die Singularitäten ein endliches Ergebnis gibt. Daher schließen wir, daß bei Zusammenstellung der Ausdrücke (32) und (33) aus den Typintegralen (50)—(55) die Singularitäten der Integranden sich gegenseitig aufheben. Der Integrand des so aus den Typintegralen zusammengestellten Integrals kann somit in bezug auf $\bar{\varphi}$ zuerst in Potenzreihe von $\bar{\varphi}$ und dann durch analytische Fortsetzung längs der reellen $\bar{\varphi}$-Achse entwickelt werden. Die Integration in bezug auf $\bar{\varphi}$ läßt sich dann unmittelbar ausführen. Wenn man es vorzieht, kann man diese letzte Integration auch graphisch oder numerisch ausführen. Das Ausscheiden der Singularitäten aus den Integralen (50)—(55) ist eine durchaus elementare Aufgabe. Anstatt der Entwicklung durch analytische Fortsetzung kann hier z. B. die Mittag-Lefflersche Entwicklung in Polynomreihen[1]) angewandt werden. Da die in der Nähe des Propellers liegenden Teile des Schraubenwirbelsystems von überwiegendem Einfluß sind, würde eine geeignete Methode sein, für kleine Werte von $\bar{\varphi}$ die Integration über eine Potenzreihenentwicklung des Integranden und für größere $\bar{\varphi}$-Werte die Integration graphisch auszuführen.

Wir haben also gezeigt, daß die Bestimmung der Funktionen $c_{\mu,\nu}(b,m)$ und $d_{\mu,\nu}(b,m)$ immer analytisch ausführbar ist. Die tatsächliche Berechnung dieser Funktionen werden wir bis auf weiteres verschieben, da die hierfür erforderliche Zeit bisher dem Verfasser nicht zur Verfügung stand. Es empfiehlt sich ein für allemal die Größen $c_{\mu,\nu}(b,m)$ und $d_{\mu,\nu}(b,m)$ als Funktionen von b zu ermitteln, und dabei den Indizes μ und ν die Werte der kleinsten ganzen Zahlen einschließlich Null, und der Flügelzahl m die Werte 2, 3 und 4 zu geben; diese Funktionen werden in Kurventafeln über b aufgetragen.

Bei der Berechnung einer Schraube wählen wir zuerst die Größe b nach Formel (24) unter Vernachlässigung von w gegenüber U. Diese Größe b ist also mit einem Fehler klein von erster Ordnung von Anfang an bekannt. Dann wird die

---

1) Acta mathematica, 23 (1899).

günstigste Zirkulationsverteilung längs des Schraubenflügels bei gegebenem Schub durch Ermitteln der Koeffizienten Γ_μ aus den Gleichungen (26) in Verbindung mit (28) bestimmt. Formel (20) liefert dann das erforderliche Drehmoment der Schraube. Wenn wir daran festhalten, die induzierten Geschwindigkeiten gegenüber den übrigen bei der Bestimmung der Minimumbedingung zu vernachlässigen, wie auch Betz getan hat, so liefern die Gleichungen (26) feste Werte der Größen Γ_μ/λ. Wenn wir dann λ aus (28) für das eben gewählte b und für den gegebenen Schub bestimmen, so wird es sich herausstellen, da die Doppelsummen in den Ausdrücken (28), (19) und (20) den Einfluß der induzierten Geschwindigkeit darstellen und deshalb klein von erster Ordnung (w/U) sind, daß ein Fehler in b, klein von erster Ordnung, nur einen Fehler klein von zweiter Ordnung (w^2/U^2) in den Koeffizienten Γ_μ, im Schub und im Drehmoment verursacht. Wenn bei einer starkbelasteten Schraube Größen klein von zweiter Ordnung vernachlässigt werden können, kommen wir also mit unserer hier dargestellten Methode ohne Probieren und mit nur einem Rechnungsgang zum Ziele. Dieser Grad der Annäherung ist oft für praktische Zwecke genügend, besonders ist er für die meisten Luftschrauben ausreichend.

Eine größere Genauigkeit erreicht man leicht mit weiteren Rechnungsgängen sukzessiver Annäherung. Wir haben dann zuerst die induzierten Geschwindigkeiten in erster Annäherung auszurechnen, daraus ein genaueres b zu bestimmen, mit dem dann ein zweiter Rechnungsgang wiederholt wird, usw.

Die axialen und tangentialen Komponenten (2) und (4) der induzierten Geschwindigkeiten lassen sich nach Einführung der Entwicklung (16a) folgendermaßen schreiben:

$$v_i = \frac{1}{R}\sum_{\mu=0}^{n}\Gamma_\mu g_\mu(\alpha, b, m). \tag{56}$$

$$v_t = \frac{1}{R}\sum_{\mu=0}^{n}\Gamma_\mu h_\mu(\alpha, b, m). \tag{57}$$

wo:

$$(58)\quad\begin{cases} g_\mu(\alpha, b, m) = -\dfrac{1}{4\pi}\displaystyle\sum_{k=1}^{m-1}\int_0^1 \bar{\alpha}^{\mu+1}\left[(\mu+1)-(\mu+2)\bar{\alpha}\right]d\bar{\alpha} \\ \cdot\displaystyle\int_0^\infty \dfrac{\bar{\alpha}-\alpha\cos(\phi-\varphi_k)}{\{b^2\phi^2+\alpha^2+\bar{\alpha}^2-2\alpha\bar{\alpha}\cos(\phi-\varphi_k)\}^{3/2}}\,d\bar{\varphi}\,. \end{cases}$$

$$(59)\quad\begin{cases} h_\mu(\alpha, b, m) = -\dfrac{1}{4\pi}\displaystyle\sum_{k=0}^{m-1}\int_0^1 b\,\bar{\alpha}^{\mu}\left[(\mu+1)-(\mu+2)\bar{\alpha}\right]d\bar{\alpha} \\ \cdot\displaystyle\int_0^\infty \dfrac{\alpha-\bar{\alpha}\cos(\phi-\varphi_k)-\bar{\alpha}\,\phi\sin(\phi-\varphi_k)}{\{b^2\phi^2+\alpha^2+\bar{\alpha}^2-2\alpha\bar{\alpha}\cos(\phi-\varphi_k)\}^{3/2}}\,d\bar{\varphi}\,. \end{cases}$$

Nach der oben vorgenommenen Untersuchung der in den induzierten Geschwindigkeitskomponenten (2)—(4) vorkommenden Integrale ist es klar, daß auch die Ausdrücke g_μ und h_μ, die entsprechende Eigenschaften wie die genannten Integrale haben, endlich sind, wenn $0 < \alpha < 1$. In diesem Falle streben auch die Integrale in (58) und (59) über ein Bereich um die Singularitäten der Integranden mit diesem Bereich gegen Null, und zwar unabhängig von der Integrationsfolge, welches unmittelbar zu ersehen ist durch eine Überlegung, die der Behandlung der Integrale (5)—(7) bzw. der Integrale (29)—(31) vollkommen entspricht. Zwar kommt in dem vorliegenden Falle die Integration über α, die in (29)—(31) erscheint, nicht vor; doch gehen auch in dem jetzt betrachteten Falle die (29) bis (31) entsprechenden Integrale mit δ gegen Null. In den Ausdrücken (58) und (59) ist also eine Veränderung der Integrationsfolge zulässig. Die Integrationen in bezug auf $\bar{\alpha}$ werden dann für $0 < \alpha < 1$ ausgeführt; diese Integrationen liefern laut der der Behandlung der Integrale (29)—(31) entsprechenden Überlegung ein Ergebnis, das singularitätsfrei ist, und das aus den oben hergeleiteten Typausdrücken zusammengesetzt ist. Die endgültige Integration in bezug auf $\bar{\varphi}$ ist dann so auszuführen, wie für die Integrale (50)—(55) erörtert ist.

Wenn nun eine bessere Annäherung erwünscht ist, empfiehlt es sich, auch die Größen g_μ und h_μ ein für allemal als Funktionen von b in Kurventafeln aufzutragen; dabei sind für μ

die kleinsten ganzen Zahlen einschließlich Null zu wählen, für die Flügelzahl m die Werte 2, 3 und 4, und α ist gleich einer beliebigen Zahl zwischen 0 und 1, beispielsweise $\alpha = {}^1/_2$ zu setzen. Die Formeln (56) und (57) mit $b = \frac{U}{\omega B}$ geben dann v_l und v_t in erster Näherung an der von α festgelegten Stelle des Flügels zwischen der Achse und der Flügelspitze, und aus (23) und (24) wird der verbesserte Wert von b bestimmt. Dieser ist unabhängig von der Wahl des α, da die Wirbelfläche schraubenflächenförmig bleibt.

In der sukzessiven Annäherung fahren wir jetzt in folgender Weise fort. Wir behalten immerfort die Betzsche Minimumbedingung für die schwachbelastete Schraube bei. Dann ist es nicht nötig, das Gleichungssystem (26) noch einmal zu lösen, sondern die Werte $\frac{\Gamma_\mu}{\lambda}$ bleiben unverändert. Die Gleichung (28) aber gibt mit dem genaueren Wert b (in die $c_{\mu,\nu}$ eingeführt) einen neuen Wert λ. Dadurch werden auch die Γ_μ verändert und mit diesen verbesserten Werten und dem verbesserten Wert von b, in $d_{\mu,\nu}$ eingeführt, wird das Drehmoment aus (20) bestimmt. Darauf kann ein noch besseres b von den induzierten Geschwindigkeitskomponenten der zweiten Annäherung bestimmt werden, und so beliebig viele Rechnungsgänge durchgeführt werden. Da die Betzsche Minimumbedingung immer bestehen bleibt, sind die verbesserten b-Werte fortdauernd unabhängig von dem α-Wert, der für die Berechnung benutzt worden ist.

In der Berechnungsmethode von Helmbold[1]) muß der Einfluß des Strahlunterdruckes nachträglich berücksichtigt werden. Dieses hat seinen Grund darin, daß in der erwähnten Arbeit nur die auf der Schraubenwirbelfläche senkrechte Komponente der induzierten Geschwindigkeit bei der Berechnung des Schubes und des Drehmomentes berücksichtigt ist, während von der tangentialen Komponente abgesehen wird. In unserer vorliegenden Arbeit ist keine ergänzende Berechnung des Strahlunterdruckes nötig, da wir alle Komponenten der induzierten Geschwindigkeiten berücksichtigt haben, und unsere Formeln somit auch den Einfluß des Strahlunterdruckes darstellen.

---

1) Werft, Reederei, Hafen, Berlin u. Hamburg 1926, Heft 23 u. 24.

Die Strahlkontraktion aber ist auch hier vernachlässigt worden.[1])

Die bis jetzt entwickelten Formeln beziehen sich auf die reibungslose Schraube. Es ist leicht, auch den Einfluß der Reibung in die Formeln einzuführen.

Zu diesem Zweck betrachten wir in Fig. 3 — in einer Ebene senkrecht zu der den Flügel ersetzenden Wirbellinie im Abstand a von der Schraubenachse und von der Flügelspitze gegen die Schraubenachse gesehen — die Strömung relativ zum Schraubenflügel und die auf ein Flügelelement von der Länge da wirkenden Kraftkomponenten.

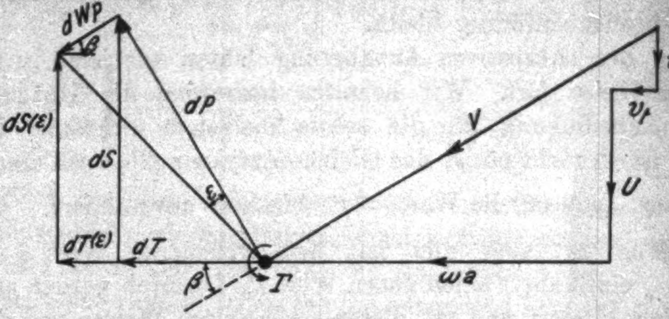


Fig. 3

Die Gleitzahl sei ε, und der von der Reibung herrührende Profilwiderstand $d\,W_P$ ist dann mit dem Auftrieb $d\,P$ und dessen Komponenten wie folgt verknüpft:

$$d\,W_P = \varepsilon\,d\,P = \frac{\varepsilon}{\cos\beta}\,d\,S = \frac{\varepsilon}{\sin\beta}\,d\,T.$$

Der von dem Flügelelement geleistete Schub $d\,S^{(\varepsilon)}$, die darauf wirkende Tangentialkraft $d\,T^{(\varepsilon)}$ und das Drehmoment $d\,M^{(\varepsilon)}$ sind mit den entsprechenden Größen der reibungslosen Schraube durch

$$d\,S^{(\varepsilon)} = d\,S - d\,W_P \sin\beta = (1 - \varepsilon\,\mathrm{tg}\beta)\,d\,S = \left(1 - \frac{\varepsilon\,b}{a}\right) d\,S,$$

$$d\,T^{(\varepsilon)} = d\,T + d\,W_P \cos\beta = \left(1 + \frac{\varepsilon}{\mathrm{tg}\,\beta}\right) d\,T = \left(1 + \frac{\varepsilon\,a}{b}\right) d\,T,$$

$$d\,M^{(\varepsilon)} = \left(1 + \frac{\varepsilon\,a}{b}\right) d\,M$$

---

[1]) Durch Ausrechnen der induzierten Geschwindigkeiten für $a = R$ längs des Schraubenwirbelsystems laut der hier dargestellten Methode kann man sich ein Bild von der Strahlkontraktion in erster Annäherung machen.

verbunden. Mit dem oberen Index (ε) bezeichnen wir die zu einer Schraube mit der Gleitzahl ε gehörigen Größen.

Den Formeln (13)—(15) entsprechend bekommen wir dann den Schub, das Drehmoment und den Energieverlust der reibungsbehafteten Schraube:

$$(60)\quad\left\{\begin{aligned}\frac{S^{(\varepsilon)}}{m\varrho} &= \omega R^2\int_0^1\left(1-\frac{\varepsilon b}{\alpha}\right)\Gamma(\alpha)\,\alpha\,d\alpha,\\ &+\int_0^1\left(1-\frac{\varepsilon b}{\alpha}\right)d\alpha\int_0^1 b\,\Gamma(\alpha)\,\Gamma'(\bar\alpha)\,\Phi(\alpha,\bar\alpha,b,m)\,d\bar\alpha\end{aligned}\right.$$

$$(61)\quad\left\{\begin{aligned}\frac{M^{(\varepsilon)}}{m\varrho} &= U R^2\int_0^1\left(1+\frac{\varepsilon\alpha}{b}\right)\Gamma(\alpha)\,\alpha\,d\alpha\\ &+R\int_0^1\left(1+\frac{\varepsilon\alpha}{b}\right)d\alpha\int_0^1\Gamma(\alpha)\,\Gamma'(\bar\alpha)\,\alpha\,\bar\alpha\,\Psi(\alpha,\bar\alpha,b,m)\,d\bar\alpha,\end{aligned}\right.$$

$$(62)\quad\left\{\begin{aligned}\frac{\Delta N^{(\varepsilon)}}{m\varrho} &= \omega U R^2\int_0^1\varepsilon\left(\frac{\alpha}{b}+\frac{b}{\alpha}\right)\Gamma(\alpha)\cdot\alpha\,d\alpha+\int_0^1\!\!\int_0^1\Gamma(\alpha)\,\Gamma'(\bar\alpha)\\ &\cdot\Big\{\omega R\left(1+\frac{\varepsilon\alpha}{b}\right)\alpha\bar\alpha\,\Psi(\alpha,\bar\alpha,b,m)\\ &\quad-U\left(1-\frac{\varepsilon b}{\alpha}\right)\cdot b\,\Phi(\alpha,\bar\alpha,b,m)\Big\}\,d\bar\alpha\,d\alpha.\end{aligned}\right.$$

Wenn hier die Entwicklung (16) und die Bezeichnungen:

$$(63)\qquad C_\mu^{(\varepsilon)}(b)=\int_0^1\left(1-\frac{\varepsilon b}{\alpha}\right)\alpha^{\mu+2}(1-\alpha)\,d\alpha\,,$$

$$64)\qquad D_\mu^{(\varepsilon)}(b)=\int_0^1\left(1+\frac{\varepsilon\alpha}{b}\right)\alpha^{\mu+2}(1-\alpha)\,d\alpha\,,$$

$$(65)\quad\left\{\begin{aligned}c_{\mu,\nu}^{(\varepsilon)}(b,m) &= \int_0^1\left(1-\frac{\varepsilon b}{\alpha}\right)\alpha^{\mu+1}(1-\alpha)\,d\alpha\\ &\cdot\int_0^1\bar\alpha^{\nu}\,[(\nu+1)-(\nu+2)\,\bar\alpha]\,b\,\Phi(\alpha,\bar\alpha,b,m)\,d\bar\alpha\,,\end{aligned}\right.$$

$$(66)\quad \left\{ \begin{aligned} d^{(\varepsilon)}_{\mu,\nu}(b,m) &= \int\limits_0^1 \left(1 + \frac{\varepsilon\alpha}{b}\right) \alpha^{\mu+2}(1-\alpha)\, d\alpha \\ &\cdot \int\limits_0^1 \bar{\alpha}^{\nu+1}[(\nu+1) - (\nu+2)\bar{\alpha}]\, \Psi(\alpha, \bar{\alpha}, b, m)\, d\bar{\alpha} \end{aligned} \right.$$

eingeführt werden, so bekommen wir:

$$(67)\qquad \frac{S^{(\varepsilon)}}{m\varrho} = \omega R^2 \sum_{\mu=0}^{n} \Gamma_\mu C^{(\varepsilon)}_\mu(b) + \sum_{\mu,\nu=0}^{n} \Gamma_\mu \Gamma_\nu c^{(\varepsilon)}_{\mu,\nu}(b,m),$$

$$(68)\qquad \frac{M^{(\varepsilon)}}{m\varrho} = U R^2 \sum_{\mu=0}^{n} \Gamma_\mu D^{(\varepsilon)}_\mu(b) + R \sum_{\mu,\nu=0}^{n} \Gamma_\mu \Gamma_\nu d^{(\varepsilon)}_{\mu,\nu}(b,m),$$

$$(69)\quad \left\{ \begin{aligned} \frac{\Delta N^{(\varepsilon)}}{m\varrho} &= \omega U R^2 \sum_{\mu=0}^{n} \Gamma_\mu [D^{(\varepsilon)}_\mu(b) - C^{(\varepsilon)}_\mu(b)] \\ &+ \sum_{\mu,\nu=0}^{n} \Gamma_\mu \Gamma_\nu [\omega R\, d^{(\varepsilon)}_{\mu,\nu}(b,m) - U c^{(\varepsilon)}_{\mu,\nu}(b,m)]. \end{aligned} \right.$$

Auch bei der Berechnung einer reibungsbehafteten Schraube stellen wir uns auf den Betzschen Standpunkt, daß die Bedingung für das Minimum des Effektverlustes unter Vernachlässigung der Reibung und der induzierten Geschwindigkeiten neben den übrigen Geschwindigkeiten festgelegt werden soll. Die Minimumbedingung bleibt also das Gleichungssystem (26), woraus die Werte γ_μ der Größen Γ_μ/λ gelöst werden. Dabei bleibt b konstant längs des Flügels und die Größen $C^{(\varepsilon)}_\mu(b)$, $D^{(\varepsilon)}_\mu(b)$, $c^{(\varepsilon)}_{\mu,\nu}(b,m)$ und $d^{(\varepsilon)}_{\mu,\nu}(b,m)$ sind, wenn die Gleitzahl ε längs des Flügels gegeben ist, durch (63)—(66) bestimmt. Gewöhnlich wird ε konstant längs des Flügels gewählt. Die Integrale (65) und (66) sind dann von denselben Typen wie die Integrale in (17) und (18), die oben eingehend untersucht worden sind. In (17) war der im Integrand immer vorkommende Faktor α wesentlich, um Singularitäten für $\alpha = 0$ zu vermeiden. In 65) aber kommt für $\mu = 0$ ein Glied ohne diesen Faktor vor. Um also eine Singularität hier zu vermeiden, ist es zweckmäßig ε zwar konstant längs des Flügels bis zur Nabe (sagen wir zwischen $\alpha = \alpha_N$ und $\alpha = 1$) anzunehmen, zwischen $\alpha = 0$ und $\alpha = \alpha_N$ aber gleich Null zu setzen. Dann sind auch die Integrale in den Ausdrücken (63) und (64) für $C^{(\varepsilon)}_\mu(b)$

und $D_{\mu}^{(\varepsilon)}(b)$ leicht zu berechnen. Die Funktionen $c_{\mu,\nu}^{(\varepsilon)}(b, m)$ und $d_{\mu,\nu}^{(\varepsilon)}(b, m)$ werden mit Vorteil ein für allemal ausgerechnet und in Kurventafeln über b aufgetragen.

Wenn jetzt die Werte $\gamma_{\mu} = \frac{\Gamma_{\mu}}{\lambda}$ aus (26) bestimmt sind, ergibt sich λ aus dem gegebenen Schub $S^{(\varepsilon)}$ laut der Gleichung (67) durch Auflösen folgender quadratischen Gleichung:

$$\frac{S^{(\varepsilon)}}{m\varrho} = \omega R^2 \lambda \sum_{\mu=0}^{n} \gamma_{\mu} C_{\mu}^{(\varepsilon)}(b) + \lambda^2 \sum_{\mu,\nu=0}^{n} \gamma_{\mu}\gamma_{\nu} c_{\mu,\nu}^{(\varepsilon)}(b, m). \tag{70}$$

Hier wird zuerst $b = \frac{U}{\omega R}$ angenommen. Das Drehmoment ergibt sich dann aus (68), und zwar wird damit eine solche Annäherung in $M^{(\varepsilon)}$ erreicht, daß Größen klein von zweiter Ordnung (w^2/U^2) vernachlässigt sind. Man erreicht eine bessere Annäherung durch mehrere Rechnungsgänge in genau entsprechender Weise wie oben im Falle der reibungslosen Schraube erörtert ist.

Hier sei kurz erwähnt, daß andere Formulierungen des Problems selbstverständlich möglich sind. Eine, die zwar kürzere Rechnungen ergibt als die oben gegebene, wird dadurch erhalten, daß man im reibungslosen Problem

$$dS = \frac{dM}{\alpha \operatorname{tg}\beta} = \frac{1}{R}\frac{dM}{b}$$

$$\frac{S}{m\varrho} = UR\int_0^1 \frac{1}{b}\Gamma(\alpha)\,\alpha\,d\alpha + \int_0^1\!\!\int_0^1 \frac{1}{b}\Gamma(\alpha)\Gamma'(\bar{\alpha})\,\alpha\,\bar{\alpha}\,\Psi(\alpha,\bar{\alpha},b,m)\,d\bar{\alpha}\,d\alpha$$

und für die reibungsbehaftete Schraube

$$dS^{(\varepsilon)} = \frac{dM}{\alpha \operatorname{tg}\beta} - \frac{\varepsilon\,dM}{\alpha} = \frac{1}{R}\left(\frac{1}{b} - \frac{\varepsilon}{\alpha}\right)dM$$

$$\frac{S^{(\varepsilon)}}{m\varrho} = UR\int_0^1 \left(\frac{1}{b} - \frac{\varepsilon}{\alpha}\right)\Gamma(\alpha)\,\alpha\,d\alpha$$

$$+ \int_0^1\!\!\int_0^1 \left(\frac{1}{b} - \frac{\varepsilon}{\alpha}\right)\Gamma(\alpha)\Gamma'(\bar{\alpha})\,\alpha\,\bar{\alpha}\,\Psi(\alpha,\bar{\alpha},b,m)\,d\bar{\alpha}\,d\alpha$$

setzt. Damit wird der Vorteil erreicht, daß die vorkommenden mehrfachen Integrale alle von demselben Grundtypus sind, und zwar von dem möglichst einfachen. Die Behandlung des so formulierten Problems ist als Spezialfall in den obigen Untersuchungen enthalten.

Zuletzt stellt sich die Frage ein, ob es möglich wäre, bei der Bestimmung der Minimumbedingung von den vollständigen Formeln (19)—(21) des reibungslosen Problems oder sogar mit Berücksichtigung der Reibung von den Formeln (67)—(69) auszugehen, und somit eine mehr zutreffende Minimumbedingung als die hier hergeleitete aufzustellen. Dabei ist zu bemerken, daß, wenn die induzierten Geschwindigkeiten bei der Aufstellung der Minimumbedingung berücksichtigt werden sollen, auch die Veränderung von b bei der Variation der Zirkulationsverteilung Γ berücksichtigt werden muß. Die Größe b ist durch (24) mit den induzierten Geschwindigkeiten und dadurch mit der Zirkulationsverteilung verknüpft. Die Aufgabe, den Zusammenhang zwischen der Variation von b und der Variation von Γ zu finden, führt auf eine Integralgleichung. Diesen Weg zu verfolgen wäre vielleicht interessant. Betz hat auch eine Minimumbedingung für die unendlich vielflügelige, reibungslose Schraube angesetzt[1], wobei die induzierten Geschwindigkeiten berücksichtigt worden sind. Die Vorteile dieser Minimumbedingung gegenüber der, die unter Vernachlässigung der induzierten Geschwindigkeiten hergeleitet ist, scheinen doch außerordentlich gering zu sein[2], und wir werden deshalb den angedeuteten Weg jetzt nicht verfolgen.

Auch für die Theorie der Nachstromschraube ist die in dieser Arbeit dargestellte Methode mit Vorteil anzuwenden. Dabei hat man zu berücksichtigen, daß b längs des Flügels nicht mehr konstant ist. Bei der Herleitung des Schubes, des Drehmomentes und des Effektverlustes ist die Verteilung des Nachstromes zu berücksichtigen. Im Prinzip aber bleibt die Behandlungsweise ganz analog der der freifahrenden Schraube. Die Integrationen sind entweder numerisch, graphisch oder analytisch auszuführen, wobei im letzten Falle der Nachstrom durch einen analytischen Ausdruck (am vorteilhaftesten durch eine Parabel) annähernd darzustellen ist.

---

1) A. Betz, Ztschr. f. Flugtechnik u. Motorluftschiffahrt, 1920. S. 105.
2) Vgl. H. B. Helmbold, a. a. O.

Zusammenfassung

Bisher wurde bei der Berechnung einer Schraube das Problem durch die sogenannte Prandtlsche Annäherung auf das Problem der Schraube unendlicher Flügelzahl zurückgeführt. Die vorliegende Arbeit befaßt sich direkt mit dem Problem der Schraube endlicher Flügelzahl, indem die induzierten Geschwindigkeiten an den Flügeln durch Integration über die von der Schraube in der Flüssigkeit hinterlassenen Schraubenwirbelflächen ermittelt werden. Das Variationsproblem, die günstigste Zirkulationsverteilung um die Schraubenflügel zu bestimmen, wird nach der Ritzschen Methode behandelt. Im übrigen werden Beweise dafür durchgeführt, daß alle auftretenden Funktionen analytisch bestimmbar sind, und daß nach Darstellung dieser Funktionen in Kurven oder Tabellen praktische Rechnungen leicht mit der dargestellten Methode auszuführen sind.

Upsala, Universität im März und **Hamburg**, Schiffbau-Versuchsanstalt im Juli 1928.

(Eingegangen 31. Juli 1928)

5. *Beiträge zur molekular-statistischen Thermodynamik;*

von Erik Svenson

Einleitung

In einer früheren Arbeit[1]) habe ich auf molekular-statistischem Wege die hauptsächlichsten Formeln der klassischen Thermodynamik abgeleitet, nicht nur in speziellen Fällen, sondern auch in dem ganz allgemeinen Fall des chemisch-thermodynamischen Gleichgewichtes eines Systems von beliebig vielen Phasen und Komponenten.

Zum Unterschied gegenüber anderen Darstellungen desselben Gebietes[2]) ist dabei erstens zur Definition der Entropie der Weg des Vergleiches mit einem geeignet gewählten Normalzustand des Systems durchweg verwendet worden. Dadurch wird Proportionalität der Entropie eines Körpers mit der Molekülzahl und Additivität der Entropie eines Systems von Körpern erreicht und in der Frage des Faktors $N!$[3]) im Sinne von Hilbert[4]) Stellung genommen. Zweitens sind von den Volumenkonzentrationen abhängige relative Häufigkeiten und Molekülenergien eingeführt worden. Das ist ein Versuch, flüssige und feste Körper und Lösungen in die allgemeine statistische Theorie mit einzubeziehen. Der thermodynamische Ansatz für verdünnte Lösungen ordnet sich der Theorie ein.

---

1) „Molekular-statistische Thermodynamik vom klassischen Standpunkt aus", erschienen in den Abhandlungen des Herderinstitutes in Riga Bd. 3. 1928. — Weiterhin zitiert unter „Stat. Therm."

2) A. Smekal, Handb. d. Phys., herausgeg. von H. Geiger u. K. Scheel, Bd. IX. S. 175—280, Berlin 1926. Zitiert unter „Handb."; R. H. Fowler, Phil. Mag. 45. S. 1. 1923; K. F. Herzfeld, Phys. Ztschr. 22. S. 186—191. 1921 u. 23. S. 95—100. 1922; W. Schottky, Ann. d. Phys. 68. S. 481—544. 1922.

3) P. Ehrenfest u. V. Trkal, Ann. d. Phys. 65. S. 610 u. 627. 1921; M. Planck, Ann. d. Phys. 66. S. 365. 1921; W. Schottky, Ann. d. Phys. 68. S. 483. 1922.

4) Vgl. Ziff. 1.

In der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, daß sich dieselben Resultate bis ins einzelne gewinnen lassen durch eine modifizierte Auffassung des Phasenraumes eines Moleküles, bei der an Stelle der drei Ortskoordinaten *eine* Volumenkoordinate eingeführt wird. Die beiden angeführten Verfahren der früheren Arbeit sind dabei beibehalten.

In thermodynamischer Beziehung macht sich der Unterschied zwischen beiden Auffassungen des Phasenraumes dadurch geltend, daß man bei der gewöhnlichen Betrachtungsweise alle Formeln zunächst in den Grundvariablen Temperatur und Volumen erhält, während die neue die Formeln in den Grundvariablen Temperatur und Druck gibt (wobei allerdings das Volumen als Nebenvariable hinzutritt und erst eliminiert werden muß).

Da es sich im wesentlichen um physikalische Gedankengänge handeln soll und eine größtmögliche Strenge im mathematischen Sinne nicht angestrebt wird, so ist in allen Fällen zur Bestimmung der Verteilung im Gleichgewichtszustand der bekannte Weg der Berechnung des wahrscheinlichsten Zustandes mit Hilfe von Lagrangeschen Multiplikatoren angewandt worden und nicht die strengere von Darwin und Fowler ausgearbeitete Methode vermittelst komplexer Integralformeln.[1])

Grundsätzliche Fragen der Statistik werden nicht berührt, ebenso nicht die neuen Statistiken von Bose-Einstein und Fermi-Dirac. Um die klassische Thermodynamik aufzubauen, genügt die klassische Boltzmannsche Statistik. Quantentheorie wird nur gelegentlich, nicht grundsätzlich herangezogen.

Die Einführung der statistisch unbestimmt bleibenden Gewichtsfaktoren erst beim chemischen Gleichgewicht entspricht der Tatsache, daß man erst in diesem Fall aus experimentellen Messungen auf Grund des Massenwirkungsgesetzes etwas über sie aussagen kann. Damit stimmt die Feststellung von Ehrenfest und Trkal[2]) überein, daß man einen reversiblen Prozeß mit veränderlichen Molekülzahlen betrachten muß, um die Abhängigkeit der Entropie von ihnen zu erhalten.

---

1) C. G. Darwin u. R. H. Fowler, Phil. Mag. 44. S. 450 u. 823. 1922.

2) a. a. O. S. 610 u. 626.

1. Grundlagen

Das Ausgangsproblem dieser Untersuchung ist die statistische Behandlung eines Gases von N voneinander unabhängigen Molekülen in einem gegebenen Gesamtvolumen V bei gegebener Gesamtenergie U (abgeschlossenes System).

Die Grundlage des Folgenden bildet eine Modifikation in der Auffassung des Zustandsraumes eines Moleküls, des Ehrenfestschen μ-Raumes. Die drei Lagekoordinaten werden durch eine einzige Volumenkoordinate ersetzt, $dx\,dy\,dz = dv$; alle übrigen Bestimmungsstücke (Impulse, Rotationen und innere Freiheitsgrade betreffend) werden nicht geändert.

Als charakteristisch für ein Molekül wird hier nicht der Ort (x, y, z), sondern sein „freies Volumen“ v angesehen, das sei der Raumteil, welcher jedem einzelnen Molekül in jedem Moment zur Verfügung steht. Auf Ortsangaben der Moleküle wird prinzipiell verzichtet. Das freie Volumen eines Moleküls ist nicht zu verwechseln mit seinem Eigenvolumen. Der Name ist wegen einer losen Beziehung zur freien Weglänge gewählt.

Der modifizierte Zustandsraum heiße der v-Raum. Die Modifikation bezieht sich nur auf die Translationsbewegung der Moleküle, nicht auf Schwingungen und innere Freiheitsgrade, die nach wie vor mit (relativen) Ortskoordinaten behandelt werden.

Diese Abänderung der Grundauffassung kommt in der klassischen (Boltzmannschen) Statistik dadurch zum Ausdruck, daß die Bedingung $V =$ konst. nicht mehr zur Begrenzung des Zustandsraumes dient, sondern eine dritte Nebenbedingung des Variationsproblems (Bestimmung des Maximums der Wahrscheinlichkeit) erfordert. Neben

$$(1)\quad \left\{\begin{array}{rl|l} & \sum\limits_s n_s = N = \text{konst.} & a \\ & \sum\limits_s n_s u_s = U = \text{konst.} & b \\ \text{tritt} & \sum\limits_s n_s v_s = V = \text{konst.} & c. \end{array}\right.$$

n_s ist die in einer Zelle des Zustandsraumes befindliche Anzahl von Molekülen, u_s die dieser Zelle zukommende Energie, v_s das entsprechende freie Volumen.

Der Wahrscheinlichkeitsansatz ist der gewöhnliche[1]):

$$W = \frac{N! \prod_s w_s^{n_s}}{\prod_s n_s!},$$

wobei die Unabhängigkeit der Moleküle voneinander wesentlich ist. w_s ist die Einzelwahrscheinlichkeit (Gewicht), die der Zelle zukommt. Bezüglich der Vertauschung der Moleküle ist folgendes zu bemerken: Im μ-Raum bezieht sich diese auf den *Individuenwechsel* der Moleküle, im ν-Raum ist dagegen ein *Platzwechsel* zugrunde zu legen (vgl. S. 438). Dadurch wird dem Umstand Rechnung getragen, daß der Makrozustand des Gases nicht von der räumlichen Verteilung der Moleküle abhängt. Daß diese Verteilung im Gleichgewichtszustand makroskopisch eine gleichmäßige ist, kann — da auf Ortsangaben verzichtet worden ist — nicht bewiesen, sondern muß von vornherein angenommen werden.

Von der mathematischen Wahrscheinlichkeit W wird in bekannter Weise[2]) durch Vergleich mit der Wahrscheinlichkeit W_0 eines Normalzustandes zu einer thermodynamischen (relativen) Wahrscheinlichkeit W_{th} übergegangen: $W_{th} = \frac{W}{W_0}$.

Um eine absolute Entropiedefinition mittels des Boltzmannschen Prinzips

$$S = k \lg W_{th} = k \lg W - k \lg W_0 \tag{2}$$

zu gewinnen, muß *rein konventionell* der Normalzustand festgelegt werden. Die Art dieser Festlegung ist allein durch Zweckmäßigkeitsgründe bedingt. Hier werde der von Hilbert vorgeschlagene Normalzustand[3]) gewählt. Es sollen sich alle Moleküle gleichmäßig im wirklichen Raume verteilen, so daß jedem dasselbe Teilvolumen zur Verfügung steht, und es sollen alle den gleichen Mikrozustand haben. Bei Zugrundelegung des gewöhnlichen Zustandsraumes sind in W_0 alle $n_s = 1$ zu setzen, so daß der Wahrscheinlichkeitsansatz zu

---

[1]) Vgl. z. B. Cl. Schaefer, Einführung in die theoretische Physik, Bd. 2, Teil 1, S. 469. Berlin 1921.

[2]) Ebenda S. 494.

[3]) Vgl. D. Enskog, Ann. d. Phys. 72. S. 329f. 1923.

(3) $$W_{th} = \frac{\prod\limits_s \alpha_s^{n_s}}{\prod\limits_s n_s!}$$

führt[1]), wo $\alpha_s = \frac{w_s}{w_0}$ die relative Einzelwahrscheinlichkeit (relative Häufigkeit) der Zelle s in bezug auf eine Normalzelle mit der Wahrscheinlichkeit w_0 ist. Es fehlt also der Faktor $N!$, und damit ist die in der Thermodynamik übliche (aber nicht notwendige) Proportionalität der absoluten Entropie zur Molekülzahl bei gegebener Temperatur und gegebenem Verhältnis V/N erreicht. Das ist der Zweck der Auswahl dieses Normalzustandes.

Bei der neuen Auffassung führt derselbe physikalische (nicht derselbe formale) Normalzustand zu der gewöhnlichen Formel

(3') $$W_{th} = \frac{N!\prod\limits_s \alpha_s^{n_s}}{\prod\limits_s n_s!}$$

mit dem Faktor $N!$; denn im ν-Raum befinden sich alle Moleküle im Normalzustand in einer und derselben Normalzelle ($n_s = N$ für die Normalzelle, sonst $n_s = 0$; $W_0 = w_0^N$). Nichtsdestoweniger zeigt sich, daß hierdurch im ν-Raum — entgegen den bekannten Resultaten im gewöhnlichen Zustandsraum[2]) — Proportionalität von S und N ebenfalls erreicht ist, so daß die Verwendung des genannten Normalzustandes bei beiden Auffassungen des Zustandsraumes zum gleichen Resultat führt.

Die bekannte Methode der **Lagrangeschen** Multiplikatoren zur Bestimmung des Maximums von W_{th} erfordert jetzt für die Nebenbedingungen drei Faktoren a, b, c (vgl. S. 426) und führt zu der wahrscheinlichsten Verteilung

(4) $$n_s = \alpha_s e^{-a} e^{-b u_s} e^{-c v_s}.$$

Es wird hier und im folgenden als Grundlage das Prinzip benutzt[3]): Der in Wirklichkeit eintretende thermodynamische Gleichgewichtszustand eines abgeschlossenen Systems ist der wahrscheinlichste unter allen möglichen, mit den Bedingungen verträglichen Zuständen. Die Abweichungen von ihm (Schwankungen) sind gering und können vernachlässigt werden (eine statistische Form des zweiten Hauptsatzes).

---

[1]) Vgl. Stat. Therm. S. 7.

[2]) Vgl. z. B. A. **Smekal**, Handb. Bd. IX. S. 226.

[3]) Vgl. P. **Ehrenfest** u. V. **Trkal**, Ann. d. Phys. 65. S. 621. 1921, wo ein entsprechendes Axiom eingeführt ist.

Danach ist die durch (4) gegebene Verteilung die in Wirklichkeit eintretende. Führt man nun eine dem ν-Raume entsprechende Zustandssumme über alle möglichen Mikrozustände ein:

$$\tau = \sum_s \alpha_s e^{-b u_s} e^{-c v_s} \tag{5}$$

(τ ist eine Funktion allein von b und c), so findet man aus (4):

$$N = e^{-a}\tau, \quad U = -e^{-a}\frac{\partial \tau}{\partial b}, \quad V = -e^{-a}\frac{\partial \tau}{\partial c},$$

also

$$U = -N\frac{\partial \lg \tau}{\partial b}, \quad V = -N\frac{\partial \lg \tau}{\partial c} \tag{6}$$

und für die Entropie des Gleichgewichtszustandes

$$S = k(\lg W_{th})_{\max} = k N \lg \tau + k b U + k c V. \tag{7}$$

b und c sind von den Bedingungen des Problems abhängig, also Funktionen von N, U, V. Die Abhängigkeit von N braucht nicht berücksichtigt zu werden, da N nicht verändert wird. U und V aber werden als Parameter eingeführt:

$$b = b(U, V), \quad c = c(U, V).$$

b und c sind also Zustandsfunktionen. Man könnte sie im Prinzip mit Hilfe der entsprechenden beiden Nebenbedingungen (1) eliminieren, sie werden aber besser beibehalten, da sie eine physikalische Bedeutung haben. Es ist sogar bequemer, die Zustandsfunktionen U und V durch b und c zu ersetzen. Danach ist vermittelst (6)

$$S = k N\left(\lg \tau - b\frac{\partial \lg \tau}{\partial b} - c\frac{\partial \lg \tau}{\partial c}\right). \tag{7'}$$

Um die physikalische Bedeutung von b und c zu finden, wird (7) nach U und V partiell differenziert, wobei τ von U und V (durch b und c) abhängig zu denken ist. Man findet

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = k b, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = k c,$$

also

$$dS = k b\, dU + k c\, dV. \tag{8}$$

Vergleicht man dieses Resultat mit der thermodynamischen Formel

$$(8') \qquad dS = \frac{1}{T}\,dU + \frac{p}{T}\,dV$$

(T = die absolute Temperatur, p = der Druck des Gases), so ergibt sich

$$(9) \qquad b = \frac{1}{kT}, \quad c = \frac{p}{kT}\,.$$

Durch die erste Formel wird die Temperatur des Gases statistisch eingeführt, und zwar genau in derselben Weise wie in der gewöhnlichen klassischen Statistik.[1]) Die zweite Formel ist durch die neue Auffassung des Zustandsraumes bedingt und führt auf entsprechendem Wege den Druck des Gases statistisch ein.

Ersetzt man b und c durch T und p in den Ausdrücken (6), so erhält man die thermische und die kalorische Zustandsgleichung des Gases. Wie erwähnt, ist es jedoch bequemer, b und c beizubehalten. Die Einsetzung erübrigt sich auch grundsätzlich, weil die statistischen Größen b und c die thermodynamischen T und p vollkommen zu ersetzen vermögen; denn sie werden sich als universell und unabhängig von der Natur der Körper erweisen.[2])

(7') zeigt, daß bei festem Druck und fester Temperatur und damit bei festem Verhältnis V/N die Entropie tatsächlich proportional der Molekülzahl ist.

Um die Zustandsgleichungen und die Entropie ausdrücklich angeben zu können, muß man unter Zugrundelegung molekularer Hypothesen die Zustandssumme (5) berechnen. Je nach den Annahmen ergeben sich dann in den einzelnen Fällen bekannte Ausdrücke.

2. Ideale Gase

Behandelt man ein ideales Gas auf klassischem Wege (keine Gasentartung), so wird die Summe τ durch ein Integral, α entsprechend durch $d\Omega/\Delta$ ersetzt ($d\Omega$ ist das

---

1) Vgl. z. B. Cl. Schaefer, a. a. O. S. 496 oder M. Planck, Theorie der Wärmestrahlung, 4. Aufl., S. 127. Leipzig 1921.

2) Vgl. A. Smekal, Handb. Bd. IX. S. 216; dort nur bezüglich der Temperatur.

Volumenelement des Zustandsraumes), und der Proportionalitätsfaktor Δ wird als konstant angenommen. Infolgedessen ist Δ gleich dem Volumen der gewählten Normalzelle. Er hat daher die Dimension [Wirkung]^f, wo f die Anzahl der Freiheitsgrade ist. Um die Größe der Normalzelle des Zustandsraumes festzulegen, kann im Anschluß an die Quantentheorie $\Delta = h^f$ gesetzt werden mit der universellen Konstante h.

$$\tau = \frac{1}{h^f} \int e^{-bu} e^{-cv} \, d\Omega .$$

Die Energie eines Moleküls wird gemäß dem klassischen Äquipartitionstheorem als rein quadratische Funktion der Impulse aller Freiheitsgrade (in kanonischen Variablen) dargestellt.

$$u = \sum_{i=1}^{f} c_i p_i^2 - \varepsilon .$$

ε bezieht sich auf einen konstanten potentiellen Energieanteil (Nullpunktsenergie).

Das Integral zerfällt in einen Anteil allein für das freie Volumen und einen zweiten für die Impulse. Die Integrationsgrenzen der Impulse können als unbeschränkt angenommen werden, weil große Impulse, die wegen der Nebenbedingung $U =$ konst. nicht erlaubt sind, dank der Form des Integranden praktisch ausgeschaltet sind.[1]) Entsprechendes gilt für v bezüglich der oberen Integrationsgrenze; die untere ist Null, weil die Moleküle eines idealen Gases als punktförmig angenommen werden. Man hat somit

$$\int_0^\infty e^{-cv} \, dv = \frac{1}{c} \cdot$$

Der zweite Anteil wird in bekannter Weise berechnet, und man findet insgesamt

$$\tau = C e^{b\varepsilon} b^{-\frac{f}{2}} \frac{1}{c} . \tag{10}$$

Die Konstante C enthält alle von b und c unabhängigen Faktoren.

---

[1]) Vgl. E. Schrödinger, Handb. Bd. X. S. 283.

Hiernach ergeben sich aus (6) die beiden Zustandsgleichungen eines idealen Gases zu

$$V = \frac{N}{c} \quad \text{und} \quad U = N\left(\frac{f}{2b} - \varepsilon\right)$$

oder vermittelst (9) in der gewöhnlichen Form

$$pV = NkT \quad \text{und} \quad U = \frac{f}{2} NkT - N\varepsilon.$$

Für die Entropie erhält man nach (7')

$$S = kN\left[\left(\frac{f}{2} + 1\right) \lg T - \lg p + \lg C + \left(\frac{f}{2} + 1\right)(\lg k + 1)\right].$$

Das ist der klassische Wert einschließlich der klassischen Entropiekonstante S_0, die durch C bestimmt wird. In einfachen Fällen ist C berechenbar. So ist für einatomige Gase $\left(f = 3,\ \varepsilon = 0,\ c_i = \frac{1}{2\mu},\ \mu = \text{die Masse des Moleküls}\right)$

$$C = \frac{(2\pi\mu)^{\frac{3}{2}}}{h^3}, \quad S_0 = kN \lg \frac{(2\pi\mu)^{\frac{3}{2}} k^{\frac{5}{2}} e^{\frac{5}{2}}}{h^3},$$

d. i. der Tetrodesche Wert[1]), und für zweiatomige Gase $\left(f = 5,\ c_i = \frac{1}{2\mu} \text{ bzw. } \frac{1}{2\Theta},\ \Theta = \text{das Trägheitsmoment des Moleküls}\right)$ findet man[2])

$$C = \frac{(2\pi\mu)^{\frac{3}{2}} \cdot 8\pi^2 \Theta}{h^5}, \quad S_0 = kN \lg \frac{(2\pi\mu)^{\frac{3}{2}} \cdot 8\pi^2 \Theta k^{\frac{7}{2}} e^{\frac{7}{2}}}{h^5}.$$

3. Flüssige und feste Körper

Schon bei Gasen, die der van der Waalsschen Zustandsgleichung genügen, ist die eine Grundannahme, nämlich die der Unabhängigkeit der Moleküle voneinander, nicht erfüllt,

---

[1]) H. Tetrode, Ann. d. Phys. 38. S. 434. 1912.

[2]) Dieses Resultat stimmt mit der Angabe der klassischen chemischen Konstante zweiatomiger Gase im Handb. Bd. IX. S. 275 bis auf einen Gewichtsfaktor g überein; denn die chemische Konstante i und die Entropiekonstante S_0 stehen in dem Zusammenhang:

$$S_0 = kN\left(i + \frac{f}{2} + 1\right).$$

Bezüglich des Gewichtsfaktors vgl. Ziff. 7. Daß der Exponent von k im Handb. zu $\frac{5}{2}$ anstatt $\frac{7}{2}$ angegeben ist, beruht auf einem Druckfehler.

um so weniger bei flüssigen und festen Körpern. Während die flüssigen Körper der Statistik bisher nicht zugänglich sind, werden feste Körper in anderer Weise statistisch behandelt, indem nicht Moleküle, sondern Oszillatoren als Grundelemente genommen werden und der ganze feste Körper als ein einziges großes Molekül betrachtet wird.[1])

Hier sei der Versuch gemacht, diese Fälle doch — wenigstens im großen — nach der bisherigen Auffassung zu behandeln, indem man die Wechselwirkung der Moleküle summarisch berücksichtigt und diese hinterher als unabhängig voneinander betrachtet, ähnlich dem Vorgehen in der kinetischen Theorie der Gase, die den van der Waalsschen Korrektionen genügen. Auf diesem Wege erhält man zwar nicht explizite Zustandsgleichungen, aber ihre Existenz wird erwiesen und auch ihre Form gefunden.

In der allgemeinen Theorie beziehen sich α_s und u_s auf das einzelne Molekül. Sie ändern ihren Wert unter dem Einfluß der Gesamtheit der übrigen Moleküle; dieser hängt jedoch nur von der Moleküldichte N/V ab, so daß an Stelle der Konstanten α_s und u_s nunmehr Funktionen $\alpha_s\left(\frac{N}{V}\right)$ und $u_s\left(\frac{N}{V}\right)$ treten, die allerdings unbekannt bleiben. Für v_s ist eine entsprechende Überlegung nicht notwendig, denn der Begriff des freien Volumens setzt das Vorhandensein der übrigen Moleküle von vornherein voraus.

In den allgemeinen Formeln der Ziff. 1 ändert sich dadurch nur folgendes. N und V werden nicht variiert, daher bleiben α_s und u_s nach wie vor konstant; dagegen wird die Zustandssumme jetzt eine Funktion der Form

$$\tau = \tau\left(b, c, \frac{V}{N}\right),$$

so daß bei der partiellen Differentiation von S nach V ein Zusatzglied entsteht:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = kc + kN\frac{\partial \lg \tau}{\partial V}.$$

Somit wird jetzt gegenüber (9)

$$T = \frac{1}{kb}, \quad p = \frac{c}{b} + \frac{N}{b}\,\frac{\partial \lg \tau}{\partial V}. \tag{11}$$

---

[1]) Vgl. A. Smekal, Handb. Bd. IX. S. 235f. und E. Schrödinger, ebenda Bd. X. S. 300.

Die Formeln (6) und (7) ändern sich dagegen nicht. Auch bei diesem etwas komplizierteren Zusammenhang ersetzen die Größen b und c vollkommen T und p. Zweckmäßig wird man (6) auch in diesem Fall als die Zustandsgleichungen bezeichnen. In der gewöhnlichen Form erhält man sie aber erst, wenn man aus (6) c berechnet, $c = c\left(b, \frac{V}{N}\right)$, und dieses zugleich mit $b = \frac{1}{k\,T}$ in die Ausdrücke für p und U einsetzt.

$$p = F_1\left(T, \frac{V}{N}\right), \quad U = N \cdot F_2\left(T, \frac{V}{N}\right).$$

Entsprechend ergibt sich

$$S = k\,N \cdot F_3\left(T, \frac{V}{N}\right),$$

so daß die thermodynamische Grundeigenschaft der Homogenität erster Ordnung von U und S in bezug auf N und V[1]) hier als Folgerung der gemachten Annahmen über α_s und u_s erscheint.

4. Nichtideale Gase

Werden die Kräfte, die die Moleküle aufeinander ausüben, und ihre Eigenvolumina in Betracht gezogen, so treten bekanntlich in der Gastheorie an Stelle der idealen Gasgleichungen die Zustandsgleichungen von van der Waals. Auch hier kommt man zum gleichen Resultat.

Die Berücksichtigung der Molekularkräfte geschieht wie in Ziff. 3. Die Energie eines Moleküls erhält das Zusatzglied $-\gamma \frac{N}{V}$, wo der Proportionalitätsfaktor γ eine Molekularkonstante ist.

Das Eigenvolumen der Moleküle wird in folgender Weise berücksichtigt. Aus gastheoretischen Gründen ist das Volumen β, das jedes Molekül im Mittel den anderen versperrt, gleich dem vierfachen Eigenvolumen eines Moleküls. Daher ist das kleinste mögliche freie Volumen eines Moleküls gleich β, und man hat

$$\int_{\beta}^{\infty} e^{-c v}\, d v = \frac{1}{c}\, e^{-c\beta}.$$

---

[1]) Vgl. z. B. M. Planck, Thermodynamik. 8. Aufl. S. 176f. Berlin u. Leipzig 1927.

Im übrigen bleibt die Berechnung der Zustandssumme τ dieselbe wie bei idealen Gasen (Ziff. 2). Man findet

$$\tau = C e^{b\varepsilon + \frac{b\gamma N}{V}} b^{-\frac{f}{2}} \frac{1}{c} e^{-c\beta}.$$

(6) und (11) werden jetzt im besonderen zu

$$U = N\left(\frac{f}{2b} - \varepsilon - \frac{\gamma N}{V}\right), \quad V = N\left(\frac{1}{c} + \beta\right),$$

$$p = \frac{c}{b} - \frac{\gamma N^2}{V^2}.$$

Durch Elimination von c und Einsetzung von $b = \frac{1}{kT}$ folgen die van der Waalsschen Zustandsgleichungen

$$\left\{\begin{aligned} &\left(p + \frac{\gamma N^2}{V^2}\right)(V - N\beta) = NkT, \\ &U = \frac{f}{2} NkT - N\varepsilon - \frac{\gamma N^2}{V}. \end{aligned}\right. \tag{12}$$

$N\beta$ hat die bekannte Bedeutung des vierfachen Eigenvolumens aller Moleküle.

5. Der ideale Festkörper

Unter einem idealen (einatomigen) Festkörper sei hier ein solcher verstanden, dessen Atome Schwingungen um gleichmäßig verteilte, unverrückbare Ruhelagen ausführen, dessen Volumen also unveränderlich, von T und p unabhängig ist.[1] Die freien Volumina aller Atome sind einander gleich.

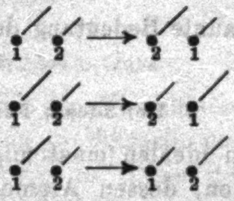
In diesem Fall ist der ν-Raum zur statistischen Behandlung nicht verwendbar, weil die bei ihm zugrunde gelegten Vertauschungen durch Platzwechsel nicht ausführbar sind. Ebenso kann der μ-Raum nicht benutzt werden, weil Individuenwechsel den nicht zugelassenen Platzwechsel mit bedingt.

Indessen ist ein reduzierter Zustandsraum verwendbar. Da die Atome des festen Körpers überhaupt keine Translationsbewegung ausführen, so fallen die Lagekoordinaten im μ-Raum fort. Andererseits haben nach Voraussetzung alle Moleküle ein gleiches festes freies Volumen. Auch die Volumenkoordinate des ν-Raums kommt daher nicht in Betracht. Die Unterscheidungsmerkmale fallen somit weg; μ- und ν-Raum verschmelzen in einen reduzierten Zustandsraum. An Stelle des Individuenwechsels im μ-Raum bzw. des Platzwechsels im ν-Raum tritt im reduzierten Zustandsraum ein Austausch aller noch vorhandenen Bestimmungsstücke der Atome (die Lagekoordinaten gehören nicht mehr dazu), man könnte sagen ein *Zustandswechsel*.[1])

---

[1] Man könnte die folgenden Überlegungen auch bei einer weniger scharfen Idealisierung durchführen, indem man das Volumen nicht als konstant betrachtet. Dadurch würde die Volumenabhängigkeit, die oben wegfällt, in den Ausdrücken nicht ausgeschaltet werden. Da aber der funktionelle Zusammenhang unbekannt bleibt, und das Wesentliche die Temperaturabhängigkeit ist, so ist im Text diese vereinfachende Einschränkung vorgenommen worden.

Die Unterschiede bei den drei Wechseln seien durch ein Schema veranschaulicht. Die Zahlen beziehen sich auf eine Numerierung der Moleküle; die Striche deuten ihren Mikrozustand — ausgenommen den Ort — an; letzterer wird durch die relative Lage veranschaulicht.



a) Individuenwechsel:

b) Platzwechsel: . . .

c) Zustandswechsel: .

Verschmelzen die beiden Räume beim Festkörper zu einem, so muß auch der Unterschied im Wahrscheinlichkeitsansatz in (3) und (3') verschwinden. Das ist in der Tat der Fall, wenn man den in Ziff. 1 verwendeten Normalzustand auch jetzt heranzieht. Die geforderte räumlich gleichmäßige Verteilung der Atome im Normalzustand ist hier von selbst erfüllt. Ferner sollen die Mikrozustände aller Moleküle gleich sein, d. h. hier: alle sollen sich im gleichen Schwingungszustand und infolgedessen in ein und derselben Zelle des reduzierten Zustandsraumes befinden. Das führt zum Ansatz (3').

---

1) Auch M. Planck hebt den Unterschied in der statistischen Behandlung von Gasmolekülen und von Oszillatoren hervor (vgl. Wärmestrahlung, S. 209) und trägt ihm in der Weise Rechnung, daß für Gasmoleküle an Stelle des μ-Raumes der Γ-Raum eingeführt wird, wobei dann eine Division durch $N!$ erforderlich ist. Hier dagegen regelt sich alles durch die konsequente Heranziehung des angegebenen Normalzustandes.

Die allgemeine Theorie in Ziff. 1 ändert sich folgendermaßen: In den Formeln fehlt alles, was sich auf das Volumen und die freien Volumina bezieht, denn die Nebenbedingung $V =$ konst. fällt, als von selbst erfüllt, fort. Man erhält

$$\tau = \sum_s \alpha_s e^{-b u_s}, \quad U = -N \frac{\partial \lg \tau}{\partial b}, \quad S = k N \left(\lg \tau - b \frac{\partial \lg \tau}{\partial b} \right),$$
$$b = \frac{1}{kT}.$$

U und S erscheinen als Funktionen allein von b bzw. T. Es fehlt die thermische Zustandsgleichung, da auf die Volumenabhängigkeit von vornherein verzichtet ist. Der Druck bleibt unbestimmt; er kann statistisch nicht eingeführt werden.

Die Berechnung der Zustandssumme für das Atom als räumlichen Oszillator kann beispielsweise auf klassischem oder „klassisch“-quantentheoretischem Wege ausgeführt werden. Man erhält dabei die bekannten Resultate: das klassische Dulong-Petitsche Gesetz bzw. die Einsteinsche Theorie der Festkörper usw. Für die Nullpunktsentropie des Körpers erhält man quantentheoretisch hiernach $S = 0$ im Einklang mit dem Nernstschen Wärmesatz und nicht wie auf Grund anderer Definitionen einer absoluten Entropie einen Nullpunktswert von $k \lg N!$, der bekanntlich Bedenken erregt hat.¹)

Das Resultat $S = 0$ bedeutet hier, daß sich der Körper im absoluten Nullpunkt der Temperatur im Normalzustand befindet, wodurch die Auswahl des letzteren beim Festkörper einen physikalischen Sinn bekommt.

Es sei noch bemerkt, daß sich der hier betrachtete Fall eines *idealen* Festkörpers von dem in Ziff. 3 behandelten Fall des *allgemeinen* festen Körpers prinzipiell unterscheidet, daß er sich aber — wie gezeigt worden ist — doch in die allgemeine Theorie einordnen läßt, indem die Formeln geeignet spezialisiert werden. Der Grund liegt in der Gültigkeit des Ansatzes (3') in beiden Fällen.²)

---

1) Vgl. A. Smekal, Enzykl. d. math. Wiss. 5, 3. S. 1211 f.

2) Rechnet man mit dem μ-Raum, so ist die Einordnung wegen der Verschiedenheit der Ansätze (3) und (3') nicht möglich. Es ist eine Abänderung der allgemeinen Theorie notwendig. In Stat. Therm. ist im Falle des idealen Festkörpers auf S. 9 demgemäß σ mit dem jetzigen τ zu identifizieren, und im Ausdruck für die Entropie sind die Glieder $1 - \lg N$ wegzulassen.

Daher spielt es für die allgemeine Theorie keine Rolle, ob sich in Wirklichkeit der feste Körper in dem hier geschilderten Sinn ideal verhält oder nicht.

6. Nicht reaktionsfähige Gemische

Betrachtet man unter den gleichen Bedingungen wie den einzelnen Körper ein Gemisch von zwei Komponenten, das zunächst als nicht reaktionsfähig angesehen wird, so ist der Wahrscheinlichkeitsansatz für das gesamte System in leicht verständlicher Bezeichnungsweise

$$W = \frac{(N_1 + N_2)!\, \prod\limits_s w_s^{n_s} \cdot \prod\limits_s \omega_s^{\nu_s}}{\prod\limits_s n_s! \cdot \prod\limits_s \nu_s!}\,.$$

Jede Komponente hat ihren eigenen Zustandsraum, auf dessen Zerlegung sich die Einzelwahrscheinlichkeiten w_s und ω_s beziehen, entsprechend den verschiedenen Eigenschaften der beiden Molekülsorten.

Die Vertauschungszahl $(N_1 + N_2)!$ entsteht durch Realisation eines und desselben Makrozustandes vermöge Platzwechsels aller Moleküle.[1] Unwesentlich sind nur diejenigen $n_s!$ bzw. $\nu_s!$ Vertauschungen, die sich auf Moleküle derselben Sorte in der gleichen Zustandszelle beziehen.

An dieser Stelle zeigt sich die Notwendigkeit der Verwendung des Platzwechsels im ν-Raum, denn Individuenwechsel von verschiedenartigen Gasmolekülen ist nicht zulässig.

Als Normalzustand wird ein solcher gewählt, bei dem sich jede der beiden Komponenten für sich im Normalzustand befindet.[2] Es ist ihm eine bestimmte Zelleneinteilung des wirklichen Raumes zugrunde gelegt in Zellen von zwei verschiedenen Größen. In jeder befindet sich je ein Molekül der einen Komponente. Platzwechsel der Moleküle verschiedener Sorte ist infolgedessen nicht mehr zugelassen. Demnach ist

$$W_0 = \frac{N_1!\, w_0^{N_1}}{N_1!} \cdot \frac{N_2!\, \omega_0^{N_2}}{N_2!} = w_0^{N_1}\, \omega_0^{N_2}$$

---

[1] Vgl. M. Planck, Theorie d. Wärmestrahlung S. 220.

[2] In Stat. Therm. S. 17 ist im μ-Raum derselbe physikalische Normalzustand verwendet. Die Resultate stimmen überein.

und

$$W_{th} = \frac{(N_1 + N_2)!\, \prod\limits_s \alpha_s^{n_s} \prod\limits_s \beta_s^{\nu_s}}{\prod\limits_s n_s! \prod\limits_s \nu_s!} \tag{13}$$

mit den relativen Einzelwahrscheinlichkeiten $\alpha_s = \frac{w_s}{w_0}$ und $\beta_s = \frac{\omega_s}{\omega_0}$.

Die Bedingungen der Abgeschlossenheit des Systems sind hier

$$\begin{array}{r|l}
\sum\limits_s n_s = N_1 = \text{konst.} & a_1 \\
\sum\limits_s \nu_s = N_2 = \text{konst.} & a_2 \\
\sum\limits_s n_s u_s + \sum\limits_s \nu_s u_s' = U \;= \text{konst.} & b \\
\sum\limits_s n_s v_s + \sum\limits_s \nu_s v_s' = V \;= \text{konst.} & c
\end{array}$$

Die in Ziff. 1 angewandte Methode der Berechnung des Gleichgewichtszustandes auf Grund des dort angeführten Prinzipes liefert hier bei Verwendung von vier Multiplikatoren a_1, a_2, b, c

$$\left\{\begin{array}{l} n_s = \alpha_s e^{-a_1} e^{b u_s} e^{c v_s}, \\ \nu_s = \beta_s e^{-a_2} e^{b u_s'} e^{-c v_s'}. \end{array}\right. \tag{14}$$

Man führt für jede Komponente eine Zustandssumme τ ein

$$\left\{\begin{array}{l} \tau_1 = \sum\limits_s \alpha_s e^{-b u_s} e^{-c v_s}, \\ \tau_2 = \sum\limits_s \beta_s e^{-b u_s'} e^{-c v_s'}, \end{array}\right. \tag{15}$$

die sich auf den entsprechenden ν-Raum bezieht und im allgemeinen (außer im Fall idealer Gase) nicht nur von b und c, sondern noch von den Moleküldichten $\frac{N_1}{V}$ und $\frac{N_2}{V}$ abhängen wird. Damit ist die Einwirkung aller Moleküle aufeinander wie auf S. 433 berücksichtigt.

Mit Hilfe dieser Zustandssummen wird

$$N_1 = e^{-a_1} \tau_1, \qquad N_2 = e^{-a_2} \tau_2$$

und

$$(16)\quad \begin{cases} U = - N_1 \dfrac{\partial \lg \tau_1}{\partial b} - N_2 \dfrac{\partial \lg \tau_2}{\partial b}, \\ V = - N_1 \dfrac{\partial \lg \tau_1}{\partial c} - N_2 \dfrac{\partial \lg \tau_2}{\partial c}, \\ S = k N_1 (\lg \tau_1 - \lg k_1) + k N_2 (\lg \tau_2 - \lg k_2) + k b U + k c V \\ \quad = k N_1 \left(\lg \tau_1 - \lg k_1 - b \dfrac{\partial \lg \tau_1}{\partial b} - c \dfrac{\partial \lg \tau_1}{\partial c} \right) \\ \qquad + k N_2 \left(\lg \tau_2 - \lg k_2 - b \dfrac{\partial \lg \tau_2}{\partial b} - c \dfrac{\partial \lg \tau_2}{\partial c} \right). \end{cases}$$

$k_1 = \dfrac{N_1}{N_1 + N_2}$ und $k_2 = \dfrac{N_2}{N_1 + N_2}$ bedeuten die Molekülkonzentrationen.

Man beachte, daß sich außer bei idealen Gasen die einzelnen Glieder der Summen keineswegs allein auf je eine der beiden Komponenten beziehen, daß aber die thermodynamische Annahme der Homogenität erster Ordnung von U und S in N_1, N_2, V erfüllt ist.

Die Bedeutung der Multiplikatoren b und c ergibt sich wiederum durch partielle Differentiation von S nach U und V und durch Vergleich mit (8'). Da τ_1 und τ_2 hier außerdem von V abhängen, so findet man

$$(17)\qquad T = \frac{1}{k b}, \quad p = \frac{c}{b} + \frac{N_1}{b} \frac{\partial \lg \tau_1}{\partial V} + \frac{N_2}{b} \frac{\partial \lg \tau_2}{\partial V}.$$

Hiernach bildet (16) das System der Zustandsgleichungen des Gemisches, da b und c wiederum die Rolle der Temperatur und des Druckes übernehmen.

Sind mehr als zwei Komponenten vorhanden, so erhält man in (16) Summen mit einer entsprechenden Anzahl von Gliedern.

Für ein Gemisch von idealen Gasen bzw. von Gasen, bei denen die in Ziff. 4 angegebenen Korrektionen berücksichtigt werden, ergibt sich bei Anwendung von Ansätzen für die Zustandssummen, die denen in Ziff. 2 bzw. Ziff. 4 entsprechen, das Daltonsche Gesetz der Partialdrucke, der Gibbssche Satz der Additivität der Entropie bzw. die van der Waalsschen Zustandsgleichungen eines Gemisches, alles im Einklang mit der Thermodynamik dieser Gemische. Beim idealen Gasgemisch ist einfach

$$T = \frac{1}{kb}, \qquad p = \frac{c}{b}. \tag{17'}$$

Als neues Resultat ordnet sich hier die Theorie einer verdünnten Lösung der allgemeinen Theorie ohne weiteres ein. In den Zustandssummen wird die Abhängigkeit von N_0/V allein berücksichtigt, nicht aber die von den übrigen Moleküldichten N_k/V, wo sich N_0 auf das Lösungsmittel, N_k auf die gelösten Stoffe bezieht. Es werden also nur Einwirkungen der Moleküle des Lösungsmittels aufeinander und auf die übrigen betrachtet, dagegen Wechselwirkungen der übrigen Moleküle untereinander — auch solche eines und desselben Stoffes — vernachlässigt.

Dann beziehen sich in (16) die ersten Glieder der Summen in den Ausdrücken für U und V allein auf das Lösungsmittel und stellen seine Zustandsgrößen so dar, als ob die gelösten Stoffe nicht vorhanden wären. Die übrigen Glieder geben die Zusätze, die die gelösten Stoffe liefern würden, wenn sie jeweils allein im Lösungsmittel wären. Das ist der bekannte Ansatz für verdünnte Lösungen.[1]) Die Summen haben auch diejenige homogene Form, die in der Thermodynamik angenommen wird.

Für die Entropie liegt wegen der Glieder mit den Konzentrationen die Sache etwas anders; aber der erhaltene Ausdruck entspricht wiederum demjenigen, der in der Thermodynamik durch eine besondere Überlegung (ein Gedankenexperiment) gewonnen wird.[2])

Allerdings ist gegenüber der Thermodynamik ein Unterschied vorhanden: Die Koeffizienten der Molekülzahlen bei den Summen hängen hier außer von b und c noch von N_0/V ab, während sie in der Thermodynamik Funktionen allein von T und p sind.

7. Reaktionsfähige Gemische

Als Beispiel eines solchen Falles möge die Joddissoziation untersucht werden.

$$J_2 = 2J.$$

---

1) Vgl. M. Planck, Thermodynamik, S. 224f.

2) Ebenda S. 228f.

Die Gase werden zunächst nicht als ideal angesehen.

N_1 sei die Anzahl der vorhandenen Jodmoleküle, N_2 die der freien Jodatome. Bei dem Umsatz ist $N = 2N_1 + N_2$ konstant.

Die Wahrscheinlichkeit eines Makrozustandes, charakterisiert durch die Molekülzahlen n_z und ν_z, ist dieselbe wie in Ziff. 6; denn, da nicht Individuenwechsel aller Atome [dieser würde den Vertauschungsfaktor $(2N_1 + N_2)!$ ergeben], sondern Platzwechsel der Moleküle und der freien Atome zugrunde gelegt wird, so ändert sich der Vertauschungsfaktor $(N_1 + N_2)!$ nicht.

Als Normalzustand muß ein solcher gewählt werden, der sich auf die unabhängigen Komponenten des Gemisches, d. h. hier auf die Jodatome, bezieht und infolgedessen nicht der Variation unterliegt: Das Gemisch sei vollständig in Atome zerfallen, und das reine Atomgas befinde sich seinerseits in dem in Ziff. 1 angegebenen Normalzustand.

Demgemäß ist

$$W_0 = \omega_0^{2N_1 + N_2}$$

und

$$W_{th} = \frac{(N_1 + N_2)! \prod\limits_z \left(\frac{w_z}{\omega_0^2}\right)^{n_z} \prod\limits_z \left(\frac{\omega_z}{\omega_0}\right)^{\nu_z}}{\prod\limits_z n_z! \prod\limits_z \nu_z!} \, .$$

Führt man die Einzelwahrscheinlichkeit einer Normalzelle des Jodmoleküls w_0 und die obigen Größen α_z und β_z ein, so kann man W_{th} die Form geben:

$$W_{th} = \frac{(N_1 + N_2)! \prod\limits_z \alpha_z^{n_z} \prod\limits_z \beta_z^{\nu_z}}{\prod\limits_z n_z! \prod\limits_z \nu_z!} \cdot \left(\frac{w_0}{\omega_0^2}\right)^{N_1} .$$

Man erhält also gegenüber (13) einen Zusatzfaktor. Es läßt sich aber — das geschieht im folgenden — die alte Form (13) von W_{th} erreichen, wenn man $\alpha_z = \frac{w_z}{\omega_0^2}$ statt $\alpha_z = \frac{w_z}{w_0}$ setzt, d. h. beim Jodmolekülgas einen anderen, auf die Atome zurückgehenden Normalzustand einführt. Konsequenterweise muß das dann schon beim Einzelgas in Ziff. 1 geschehen. Man muß die Struktur der Moleküle berücksichtigen. Indessen zeigt sich, daß durch eine derartige Vertiefung des Ausgangsproblems nichts als α_s und dadurch in den Endresultaten die Zustandssumme τ geändert werden, und zwar erhalten alle α_s und τ einen konstanten Zusatzfaktor w_0/ω_0^2. Dieser bleibt vollständig unbestimmt, weil man keine Möglichkeit hat, w_0 und ω_0^2 miteinander zu vergleichen. Da aber die Festsetzung des Normalzustandes willkürlich ist, so ist durch diese Unbestimmtheit in bezug auf einen Faktor nicht ein neues Moment hineingekommen, sondern sie liegt in der Natur der Sache. Auch in der Quantenstatistik bleiben derartige Gewichtsfaktoren unbestimmt.[1])

Diese Tatsache überträgt sich auf eine beliebige chemische Reaktion in einem gegebenen Gemisch. Der Wahrscheinlichkeitsansatz ist derselbe wie für ein nicht reaktionsfähiges Gemisch, falls in den relativen Einzelwahrscheinlichkeiten unbestimmte konstante Gewichtsfaktoren g mitgeführt werden.

Das neue Prinzip, das der Nernstsche Wärmesatz in die Statistik hineinträgt, läuft allerdings darauf hinaus, derartige Zusatzfaktoren relativ zueinander zu bestimmen.[2]) Danach würde der obige Faktor $\frac{w_0}{\omega_0^2} = 1$ gesetzt werden, weil für die Normalzustände beider Gase (Molekül- und Atomgas dieselbe Wahrscheinlichkeit gefordert wird: $w_0^{N_1} = \omega_0^{2N_1}$. [Nach dem Nernstschen Satz ist im absoluten Nullpunkt, d. h. im Normalzustand $(S_0)_{\text{mol}} = (S_0)_{\text{at}}$ (vgl. S. 437).] Das bezieht sich indessen nur auf Reaktionen zwischen festen und flüssigen Körpern. Für Gase wird der Faktor erst durch die Theorie der Entartung bestimmt, von der hier abgesehen wird.

Die Nebenbedingungen der Variation sind gegenüber Ziff. 6 geändert. Sie lauten hier

$$\left.\begin{aligned} 2\sum_s n_s \quad + \sum_s \nu_s \quad &= N = \text{konst.} \\ \sum_s n_s u_s + \sum_s \nu_s u'_s &= U = \text{konst.} \\ \sum_s n_s v_s + \sum_s \nu_s v'_s &= V = \text{konst.} \end{aligned}\right| \begin{aligned} a \\ b \\ c \end{aligned}$$

---

[1]) Vgl. A. Smekal, Enzykl. d. math. Wiss. 5, 3. S. 1209.

[2]) Vgl. A. Smekal, Handb. IX. S. 268.

Die gewöhnliche Methode ergibt für den Gleichgewichtszustand [τ_1 und τ_2 bedeuten dieselben Zustandssummen (15) wie früher]:

$$(18)\quad \begin{cases} n_s = (N_1 + N_2)\alpha_s e^{-2a} e^{-bu_s} e^{-cv_s} e^{N_1 \frac{\partial \lg \tau_1}{\partial N_1} + N_2 \frac{\partial \lg \tau_2}{\partial N_1}}, \\ \nu_s = (N_1 + N_2)\beta_s e^{-a} e^{-bu_s'} e^{-cv_s'} e^{N_1 \frac{\partial \lg \tau_1}{\partial N_2} + N_2 \frac{\partial \lg \tau_2}{\partial N_2}}. \end{cases}$$

Bei der Ausführung der Rechnung, auf die hier verzichtet worden ist, ist besonders darauf zu achten, daß N_1 und N_2 bei der Variation veränderlich sind und somit auch α_s, u_s usw. variiert werden müssen. Deshalb treten die letzten e-Faktoren auf.

Durch Summation ergibt sich

$$(19)\quad \begin{cases} k_1 = e^{-2a}\, \tau_1\, e^{N_1 \frac{\partial \lg \tau_1}{\partial N_1} + N_2 \frac{\partial \lg \tau_2}{\partial N_1}}, \\ k_2 = e^{-a}\, \tau_2\, e^{N_1 \frac{\partial \lg \tau_1}{\partial N_2} + N_2 \frac{\partial \lg \tau_2}{\partial N_2}}. \end{cases}$$

Für U, V und S findet man daraus die gleichen Ausdrücke (16) wie für ein nicht reaktionsfähiges Gemisch, so daß sich ein reaktionsfähiges Gemisch im Gleichgewicht wie ein gewöhnliches verhält.

Die Faktoren b und c haben dieselbe physikalische Bedeutung wie stets. Das zeigt der Beweis der Formeln (17), der durch Differentiation von S nach U und V geliefert wird.

Neu gegenüber Ziff. 6 ist die Gleichgewichtsbedingung der chemischen Reaktion. Man erhält sie durch Elimination von a aus (19)

$$(20)\quad \frac{k_1}{k_2^2} = \frac{\tau_1}{\tau_2^2}\, e^{N_1 \frac{\partial \lg \tau_1}{\partial N_1} + N_2 \frac{\partial \lg \tau_2}{\partial N_1} - 2\left(N_1 \frac{\partial \lg \tau_1}{\partial N_2} + N_2 \frac{\partial \lg \tau_2}{\partial N_2}\right)}.$$

Das ist das Massenwirkungsgesetz. Die rechte Seite ist die Gleichgewichtskonstante, sie hängt ab von b, c und den Moleküldichten N_1/V und N_2/V. Bei idealen Gasen fehlen die e-Faktoren; b und c lassen sich nach (17') allein durch T und p ausdrücken, die rechte Seite ist somit eine Funktion nur von T und p und ist für Reaktionen bei festem T und p eine Konstante.

Betrachtet man von nun an die Gase als ideal, so ist unter Hinzufügung eines Gewichtsfaktors nach Formel (10) die Zustandssumme der zweiatomigen Jodmoleküle ($f = 5$)

$$\tau_1 = g_1\, C_1\, e^{b\varepsilon} b^{-\frac{5}{2}} \frac{1}{c}$$

und die der Jodatome ($f = 3$, $\varepsilon = 0$)

$$\tau_2 = g_2 C_2 b^{-\frac{3}{2}} \frac{1}{c}.$$

Daraus ergibt sich als Massenwirkungsgesetz der Joddissoziation

$$\frac{k_1}{k_2^2} = \frac{g_1}{g_2^2} \frac{C_1}{C_2^2} e^{\frac{\varepsilon}{kT}} \frac{p}{(kT)^{3/2}}$$

oder mit den chemischen Konstanten der Gasdissoziation $i = \lg\left(g\,C\,k^{\frac{f}{2}+1}\right)$

$$\lg k_1 - 2 \lg k_2 = \lg p - \frac{3}{2} \lg T + \frac{\varepsilon}{kT} + i_1 - 2 i_2 .$$

C_1 und C_2 können aus den molekularen Eigenschaften berechnet werden. Ihre Werte sind auf S. 432 angegeben. g_1 und g_2 bleiben dagegen unbestimmt. Aber man kann das Verhältnis $g_1 : g_2^2$ auf experimentellem Wege aus obiger Beziehung bestimmen.

Damit ist die Gibbssche Formel für die Gleichgewichtskonstante der Gasdissoziation hier im Spezialfalle der Joddissoziation gefunden. Der allgemeine Fall der Gasdissoziation erledigt sich entsprechend.

Betrachtet man die Gase als den van der Waalsschen Zustandsgleichungen gehorchend, so wird (vgl. Ziff. 4)

$$\tau_1 = g_1 C_1 e^{b\varepsilon + b\frac{\gamma_1 N_1 + \gamma_{12} N_2}{V}} b^{-\frac{5}{2}} \frac{1}{c} e^{-c\beta_1},$$

$$\tau_2 = g_2 C_2 e^{b\frac{\gamma_{12} N_1 + \gamma_2 N_2}{V}} b^{-\frac{3}{2}} \frac{1}{c} e^{-c\beta_2}$$

und nach (20)

$$\frac{k_1}{k_2^2} = \frac{g_1}{g_2^2} \frac{C_1}{C_2^2} e^{\frac{\varepsilon}{kT} + 2\left[\frac{\gamma_1 N_1 + \gamma_{12} N_2 - 2(\gamma_{12} N_1 + \gamma_2 N_2)}{kTV}\right]} \cdot \frac{1}{(kT)^{3/2}} c\, e^{-c(\beta_1 - 2\beta_2)} .$$

(γ_{12} = Molekularkonstante der Wechselwirkung beider Gase.)

Die Zurückführung der rechten Seite allein auf Temperatur, Druck und die Konzentrationen ist im Prinzip möglich, gestaltet sich aber umständlich. Bequemer ist es, sie auf T und V zurückzuführen, indem man c durch V ausdrückt vermöge der Beziehung $V - N_1 \beta_1 - N_2 \beta_2 = \frac{N_1 + N_2}{c}$. Letztere folgt aus (16). Dann erscheinen links an Stelle der Konzentrationen die Molekülzahlen wie stets, wenn man auf T und V zurückgeht.[1])

8. Gleichgewicht zwischen mehreren Körpern

Um das Gleichgewicht zwischen zwei oder mehreren homogenen Körpern, die sich in Wärmeenergie- und Volumenaustausch befinden, zu berechnen, kann man so verfahren, daß man jeden einzelnen Körper als für sich im Gleichgewichtszustand befindlich ansieht, also die bisherigen Formeln für ihn ansetzt und hinterher nach denjenigen Bedingungen fragt, bei denen sich die Körper auch untereinander im Gleichgewicht befinden. Für die Wahrscheinlichkeit des Gesamtsystems wird nach dem Multiplikationssatz das Produkt der Wahrscheinlichkeiten der einzelnen Körper angesetzt: $W = \prod_i W_i$. Jedes einzelne W_i kann bei Zulassung von Wechselwirkungen sein Maximum noch vergrößern. Bei der Bestimmung des endgültigen Maximums von W sind die Nebenbedingungen der Variation wieder die der Abgeschlossenheit des Gesamtsystems:

$$N_i = \text{konst.} \qquad \text{für alle } i,$$

$$U = \sum_i U_i = \text{konst.},$$

$$V = \sum_i V_i = \text{konst.}$$

Als Resultat ergibt sich, daß im Gleichgewicht alle Körper die gleiche Temperatur und den gleichen Druck haben müssen.

Dieser Weg ist im wesentlichen derjenige, den die Thermodynamik einschlägt; der statistischen Betrachtungsweise ist ein anderer mehr angemessen, bei dem man von *einem* Wahrscheinlichkeitsansatz für das Gesamtsystem ausgeht und sofort nach dem endgültigen Maximum der Wahrscheinlichkeit bei den genannten Nebenbedingungen fragt. Daß jeder einzelne Körper im gemeinsamen Gleichgewichtszustand auch für sich im Gleichgewicht ist, ergibt sich dann als Folgerung. Dagegen erhält man keine besonderen Gleichgewichtsbedingungen für

---

1) Vgl. Stat. Therm. S. 41 und 43.

Temperatur und Druck; vielmehr wird deren Gleichheit dadurch Rechnung getragen, daß für das gesamte System nur je eine charakteristische Größe b und c eingeführt wird.

Der Einfachheit halber werden nur zwei Körper angenommen. Der Wahrscheinlichkeitsansatz ist

$$W = \frac{N_1!\,\prod\limits_z w_z^{\,n_z}}{\prod\limits_z n_z!} \cdot \frac{N_2!\,\prod\limits_z \omega_z^{\,\nu_z}}{\prod\limits_z \nu_z!}\,.$$

Er unterscheidet sich von demjenigen in Ziff. 6 dadurch, daß bei den Vertauschungen nur solche der Moleküle eines und desselben Körpers untereinander zugelassen sind. Da es sich bei den Vertauschungen um Platzwechsel handelt, so ist das bei getrennten Körpern im Gegensatz zu einem Gemisch erforderlich.

Als Normalzustand des Systems wird derjenige gewählt, bei dem sich jeder Körper für sich im Normalzustand nach Ziff. 1 befindet.

$$W_0 = w_0^{\,N_1}\,\omega_0^{\,N_2}\,.$$

Es folgt

$$W_{th} = \frac{N_1!\,\prod\limits_z \alpha_z^{\,n_z}}{\prod\limits_z n_z!} \cdot \frac{N_2!\,\prod\limits_z \beta_z^{\,\nu_z}}{\prod\limits_z \nu_z!}\,. \tag{21}$$

W_{th} ist rein multiplikativ aufgebaut, d. h. die Entropie S eines Systems von Körpern rein additiv im Einklang mit der Thermodynamik.

Auf die Durchführung der Berechnung des Maximums der Wahrscheinlichkeit wird wieder verzichtet. Zu beachten ist, daß in diesem Fall α_z und u_z nach Ziff. 3 von dem hier veränderlichen Volumen V_1 abhängen und mit variiert werden müssen: $\delta u_z = \frac{\partial u_z}{\partial V_1}\,\delta V_1 = \frac{\partial u_z}{\partial V_1} \sum\limits_z v_z\,\delta n_z$ usw. Entsprechendes gilt für den zweiten Körper. Dadurch entstehen die Glieder mit den Ableitungen nach V_1 und V_2.

Man erhält

$$\left\{\begin{aligned} n_z &= \alpha_z\,e^{-a_1}\,e^{-b u_z}\,e^{-c_1 v_z}\,,\\ \nu_z &= \beta_z\,e^{-a_2}\,e^{-b u_z'}\,e^{-c_2 v_z'}\,, \end{aligned}\right. \tag{22}$$

wobei

$$c_1 = c - N_1\,\frac{\partial \lg \tau_1}{\partial V_1} \quad \text{und} \quad c_2 = c - N_2\,\frac{\partial \lg \tau_2}{\partial V_2}$$

gesetzt worden ist, und bei Einführung der Zustandssummen

$$(23)\quad \begin{cases} \tau_1 = \sum\limits_s \alpha_s e^{-b u_s} e^{-c_1 v_s}, \\ \tau_2 = \sum\limits_s \beta_s e^{-b u_s'} e^{-c_2 v_s'} \end{cases}$$

wird

$$N_1 = e^{-a_1}\tau_1, \quad N_2 = e^{-a_2}\tau_2$$

und

$$(24)\quad \begin{cases} U_1 = -N_1 \dfrac{\partial \lg \tau_1}{\partial b}, \quad U_2 = -N_2 \dfrac{\partial \lg \tau_2}{\partial b}, \\ V_1 = -N_1 \dfrac{\partial \lg \tau_1}{\partial c_1}, \quad V_2 = -N_2 \dfrac{\partial \lg \tau_2}{\partial c_2}, \\ S_1 = kN_1 \left(\lg \tau_1 - b\dfrac{\partial \lg \tau_1}{\partial b} - c_1 \dfrac{\partial \lg \tau_1}{\partial c_1}\right), \\ S_2 = kN_2 \left(\lg \tau_2 - b\dfrac{\partial \lg \tau_2}{\partial b} - c_2 \dfrac{\partial \lg \tau_2}{\partial c_2}\right). \end{cases}$$

Partielle Differentiation von $S = S_1 + S_2$ nach U und V ergibt

$$(25)\quad T = \frac{1}{k b}, \quad p = \frac{c}{b} = \frac{c_1}{b} + \frac{N_1}{b}\,\frac{\partial \lg \tau_1}{\partial V_1} = \frac{c_2}{b} + \frac{N_2}{b}\,\frac{\partial \lg \tau_2}{\partial V_2},$$

so daß auch hier b und c die (überall gleiche) Temperatur und den (ebenfalls überall gleichen) Druck des Systems darstellen, während c_1 und c_2 sich auf je einen Körper beziehen (die Bedeutung der Größe c bei *einem* homogenen Körper haben).

Für jeden der beiden Körper erhält man also das gesamte frühere Formelsystem eines homogenen, abgeschlossenen Körpers. Jeder ist für sich im Gleichgewicht.

Alles überträgt sich ohne weiteres auf den Fall mehrerer Körper. Die Zustandsgrößen des Systems setzen sich rein additiv aus den entsprechenden Größen für die einzelnen Körper zusammen.

9. Reaktionen zwischen mehreren Körpern

Nimmt man wieder der Einfachheit halber nur zwei homogene Körper (Phasen), so kann eine Reaktion zwischen ihnen nur in einer Umwandlung des Aggregatzustandes oder der Modifikation bestehen (Verdampfung usw.). Diese spielen in der Statistik keine andere Rolle als eine beliebige chemische Reaktion.

Es sei hier der Fall der Verdampfung einer Flüssigkeit, etwa des Wassers, herausgegriffen unter der Annahme, daß das flüssige Molekül durch Assoziation von m gasförmigen entsteht, also ein m-faches Molekulargewicht hat.

$$(H_2O)_{m\,\mathit{fl.}} = m\{H_2O\}_{\text{dampf}} .$$

Konstant ist bei der Verdampfung die Gesamtzahl der vorhandenen H_2O-Gruppen: $N = m N_1 + N_2 = \text{konst.}$

Die Berechnung des Gleichgewichtes kann wie in Ziff. 8 mit Hilfe der dort angegebenen beiden Methoden erfolgen, die natürlich zum gleichen Resultat führen. Angedeutet sei hier nur die rein statistische zweite Methode.

Nach Ziff. 7 ist der Wahrscheinlichkeitsansatz für das System derselbe wie im Fall keiner Reaktion, also (21).

Allein die Nebenbedingungen sind anders, und zwar

$$\left.\begin{aligned} m\sum_z n_z + \sum_z v_z \quad &= N = \text{konst.} \\ \sum_z n_z u_z + \sum_z v_z u_z' &= U = \text{konst.} \\ \sum_z n_z v_z + \sum_z v_z v_z' &= V = \text{konst.} \end{aligned}\right| \quad \begin{aligned} &a \\ &b \\ &c \end{aligned}$$

Bei der Variation ist jetzt zu beachten, daß sowohl N_1 und N_2 als auch V_1 und V_2 veränderlich sind und daher z. B.

$$\delta u_z = \frac{\partial u_z}{\partial N_1} \sum_z \delta n_z + \frac{\partial u_z}{\partial V_1} \sum_z v_z \delta n_z$$

ist. Man erhält zunächst

$$\text{(26)} \qquad \left\{ \begin{aligned} n_z &= N_1 \alpha_z e^{-am} e^{-bu_z} e^{-c_1 v_z} e^{N_1 \frac{\partial \lg \tau_1}{\partial N_1}} , \\ v_z &= N_2 \beta_z e^{-a} \quad e^{-bu_z'} e^{-c_2 v_z'} e^{N_2 \frac{\partial \lg \tau_2}{\partial N_2}} , \end{aligned} \right.$$

wo c_1, c_2, τ_1 und τ_2 dieselbe Bedeutung wie in Ziff. 8 haben, und daraus ergeben sich alle Endformeln von Ziff. 8 in derselben Form (24) und (25), d. h. das System verhält sich im Gleichgewichtszustand so, als ob keine Reaktion möglich wäre

Durch Summation ergibt sich aus (26) weiter

$$\text{(27)} \qquad \left\{ \begin{aligned} 1 &= e^{-am} \tau_1 e^{N_1 \frac{\partial \lg \tau_1}{\partial N_1}} , \\ 1 &= e^{-a} \quad \tau_2 e^{N_2 \frac{\partial \lg \tau_2}{\partial N_2}} , \end{aligned} \right.$$

woraus durch Elimination von a als neues, für diesen Fall charakteristisches Resultat die Gleichgewichtsbedingung für die Reaktion folgt.

$$1 = \frac{\tau_1}{\tau_2^m} e^{N_1 \frac{\partial \lg \tau_1}{\partial N_1} - m N_2 \frac{\partial \lg \tau_2}{\partial N_2}} . \tag{28}$$

Die rechte Seite entspricht der Gleichgewichtskonstante einer chemischen Reaktion [vgl. (20)]. Sie ist in diesem Fall im besonderen gleich 1, weil alle in Frage kommenden Konzentrationen gleich 1 sind.

Aus den thermischen Zustandsgleichungen beider Körper [enthalten in (24)] und aus (25) folgt, daß die Gleichgewichtskonstante eine Funktion allein von T und p ist, so daß (28) eine funktionelle Beziehung dieser Zustandsgrößen im Gleichgewicht darstellt. Sie drückt also die Existenz und die Form der Dampfdruckkurve aus. In ihr ist die Theorie der Verdampfung (Schmelzung usw.) enthalten. Zu näheren Angaben über den Verlauf dieser Kurve bedarf es noch Annahmen über die molekulare Konstitution der Moleküle der Flüssigkeit und des Dampfes, die wie in Ziff. 2 Ausdrücke für die Zustandssummen τ_1 und τ_2 liefern. Beispielsweise kann man den Dampf als ideales Gas und — im Falle der Sublimation — den Festkörper auch als idealen (Ziff. 5) ansehen¹) (beide seien einatomig: $m = 1$). Dann erhält man bekannte Formeln für das Dampfdruckgesetz je nach dem, ob man klassische oder quantentheoretische Hypothesen über die Atome des Festkörpers macht.

Z. B. wird für einen Festkörper, der dem Dulong-Petitschen Gesetz gehorcht,

$$\lg p = \frac{5}{2} \lg T - \frac{r_0}{kT} + i + 3 \lg \frac{h\nu}{kT},$$

---

1) Allerdings ist dabei zu beachten, daß die in Ziff. 5 eingeführte Bedingung $V =$ konst. für einen idealen Festkörper der eben durchgeführten Theorie nicht entspricht. Eine nähere Betrachtung zeigt aber, daß die Theorie trotzdem in diesem Fall noch anwendbar bleibt und richtige Resultate liefert entsprechend dem früheren Sachverhalt (vgl. die Schlußbemerkung von Ziff. 5). — Als Energienullniveau ist für die Atome beider Phasen das gleiche zu nehmen. Darauf muß hier bei der Berechnung der Zustandssummen geachtet werden, weil bei der einzelnen Phase das Niveau gewöhnlich willkürlich festgesetzt wird.

wo $i = \lg\left(\frac{g_2}{g_1} C k^{\frac{5}{2}}\right)$ die chemische Konstante des Dampfes, r_0 die molekulare Verdampfungswärme beim absoluten Nullpunkt und ν die (konstant angenommene) Frequenz der Atomschwingungen des Festkörpers bedeuten.[1])

Für einen der Einsteinschen Theorie genügenden Festkörper tritt an die Stelle des letzten Gliedes ein Ausdruck, den man bei tiefen Temperaturen vernachlässigen kann.[2])

10. System von beliebig vielen Komponenten und Phasen

Der allgemeinste Fall, auf den sich die eingeführte Methode anwenden läßt, ist folgender. Gegeben ist ein abgeschlossenes System von beliebig vielen Phasen, in denen beliebig viele Stoffe verteilt sein mögen; zwischen diesen sei eine Reaktion möglich. Gefragt wird nach dem Gleichgewichtszustand. Es sei

i = der Phasenindex (unten),
k = der Komponentenindex (unten),
u = der Index der unabhängigen Komponenten (oben),
z = der Zustandsindex (oben, bisher unten).

Die chemische Reaktion sei gegeben durch

$$\sum_i \sum_k \nu_{ik} A_{ik} = 0 . \tag{29}$$

A_{ik} bedeuten die reagierenden Stoffe; N_{ik} ihre im gegebenen Moment vorhandenen Molekülanzahlen; ν_{ik} die Molekülzahlen, mit denen sich die Stoffe an der Reaktion beteiligen (die Koeffizienten der chemischen Gleichung), positiv für entstehende und negativ für verschwindende Stoffe gerechnet. Die ν_{ik} sind charakteristisch für die Reaktion. Es können auch beliebig viele der Stoffe an der Reaktion nicht

---

1) Vgl. Cl. Schaefer, a. a. O. S. 545, wo $g_1 = 1$, $g_2 = 1$ gesetzt ist. — Die hier betrachtete chemische Konstante der Verdampfung stimmt mit der auf S. 445 angeführten der Gasdissoziation nach dem Nernstschen Satz überein, nach welchem g_1 für alle chemischen Modifikationen des Körpers einen und denselben Wert hat und unbeschadet der Allgemeinheit gleich 1 gesetzt werden kann.

2) Die Gleichung stimmt dann mit der bei M. Planck, Thermodynamik, S. 276, angegebenen überein.

teilnehmen, dann sind die betreffenden $\nu_{ik} = 0$. Ist keine Reaktion möglich, d. h. sind alle Komponenten unabhängig, so sind alle $\nu_{ik} = 0$.

Charakterisiert die Größe x den Ablauf der Reaktion (als solche kann die Molekülzahl eines Stoffes, für den $\nu_{ik} = 1$ ist, dienen), so gilt für jedes i und k

$$dN_{ik} = \nu_{ik}\, dx. \tag{30}$$

Die Gesamtmolekülzahlen der unabhängigen Komponenten seien mit $N^{(u)}$ bezeichnet; diejenigen Anzahlen, die den Aufbau aller Stoffe aus den Molekülen der unabhängigen Komponenten angeben, mit $p_{ik}^{(u)}$. Die Bedingung der Abgeschlossenheit ergibt dann

$$\left\{\begin{aligned} N^{(u)} &= \sum_i \sum_k p_{ik}^{(u)} N_{ik} = \sum_i \sum_k p_{ik}^{(u)} \sum_z n_{ik}^{(z)} = \text{konst. f. jedes } u \\ U &= \sum_i U_i = \sum_i \sum_k \sum_z n_{ik}^{(z)} u_{ik}^{(z)} = \text{konst.} \\ V &= \sum_i V_i = \sum_i \sum_k \sum_z n_{ik}^{(z)} v_{ik}^{(z)} = \text{konst.} \end{aligned}\right. \tag{31}$$

Da während der Reaktion die $N^{(u)}$ konstant bleiben, so gibt ihre Variation auf Grund von (30) für jedes u

$$\sum_i \sum_k p_{ik}^{(u)} \nu_{ik} = 0. \tag{32}$$

Das Prinzipielle über den Wahrscheinlichkeitsansatz ist in den Spezialfällen der vorhergehenden Ziffern jedesmal erörtert worden; neues kommt nicht hinzu. Es sei nur betont, daß sich die Vertauschungsfaktoren jeweils auf sämtliche Moleküle *einer* Phase beziehen.

$$W = \prod_i W_i = \frac{\prod_i \left(\sum_k N_{ik}\right)! \prod_i \prod_k \prod_z {\alpha_{ik}^{(z)}}^{n_{ik}^{(z)}}}{\prod_i \prod_k \prod_z \left(n_{ik}^{(z)}\right)!}. \tag{33}$$

Dagegen möge die Berechnung des wahrscheinlichsten Zustandes hier durchgeführt werden, da in den Einzelfällen vorher davon Abstand genommen war. Eine Zusatzannahme ist dabei nicht mehr notwendig.

$$\begin{aligned}\lg W = {} & \sum_i \Big(\sum_k N_{ik} \lg \sum_k N_{ik}\Big) \\ & + \sum_i \sum_k \sum_z n_{ik}^{(z)} \left(\lg \alpha_{ik}^{(z)} - \lg n_{ik}^{(z)}\right).\end{aligned}$$

$$\begin{array}{l|l} \delta \lg W = \sum\limits_i \Big(\sum\limits_k \sum\limits_z \delta n_{ik}^{(z)} \lg \sum\limits_k N_{ik}\Big) & \\ \qquad + \sum\limits_i \sum\limits_k \sum\limits_z \delta n_{ik}^{(z)} \left(\lg \alpha_{ik}^{(z)} - \lg n_{ik}^{(z)}\right) & \quad -1 \\ \qquad + \sum\limits_i \sum\limits_k \sum\limits_z n_{ik}^{(z)} \delta \lg \alpha_{ik}^{(z)} = 0 . & \end{array}$$

Die Nebenbedingungen liefern variiert:

$$\begin{array}{r|l} \sum\limits_i \sum\limits_k p_{ik}^{(u)} \sum\limits_z \delta n_{ik}^{(z)} = 0 \,, & \quad a^{(u)} \\ \sum\limits_i \sum\limits_k \sum\limits_z n_{ik}^{(z)} \delta u_{ik}^{(z)} + \sum\limits_i \sum\limits_k \sum\limits_z u_{ik}^{(z)} \delta n_{ik}^{(z)} = 0 \,, & \quad b \\ \sum\limits_i \sum\limits_k \sum\limits_z v_{ik}^{(z)} \delta n_{ik}^{(z)} = 0 \,. & \quad c \end{array}$$

Es ist, da $\alpha_{ik}^{(z)}$ und $u_{ik}^{(z)}$ von den Volumenkonzentrationen $\frac{N_{ik'}}{V_i}$ der Stoffe in der betreffenden Phase abhängen,

$$\begin{aligned} \sum_i \sum_k \sum_z n_{ik}^{(z)} \delta \lg \alpha_{ik}^{(z)} = {} & \sum_i \sum_k \sum_z n_{ik}^{(z)} \frac{\partial \lg \alpha_{ik}^{(z)}}{\partial V_i} \delta V_i \\ + \sum_i \sum_k \sum_z n_{ik}^{(z)} & \sum_{k'} \frac{\partial \lg \alpha_{ik}^{(z)}}{\partial N_{ik'}} \delta N_{ik'} \\ = \sum_i \Big(\sum_{k'} \sum_z v_{ik'}^{(z)} \delta n_{ik'}^{(z)}\Big) & \sum_k \sum_z n_{ik}^{(z)} \frac{\partial \lg \alpha_{ik}^{(z)}}{\partial V_i} \\ + \sum_i \sum_{k'} \delta N_{ik'} & \sum_k \sum_z n_{ik}^{(z)} \frac{\partial \lg \alpha_{ik}^{(z)}}{\partial N_{ik'}} \\ = \sum_i \sum_k \sum_z v_{ik}^{(z)} \delta n_{ik}^{(z)} & \sum_{k'} \sum_z n_{ik'}^{(z)} \frac{\partial \lg \alpha_{ik'}^{(z)}}{\partial V_i} \\ + \sum_i \sum_k \sum_z \delta n_{ik}^{(z)} & \sum_{k'} \sum_z n_{ik'}^{(z)} \frac{\partial \lg \alpha_{ik'}^{(z)}}{\partial N_{ik}} . \end{aligned}$$

Die Summation über k' hat dieselbe Bedeutung wie diejenige über k. Zuerst ist die Reihenfolge dieser beiden Summationen geändert, und hinterher sind formal k und k' miteinander vertauscht worden.

Es folgt

$$\delta \lg W = \sum_i \sum_k \sum_z \delta n_{ik}^{(z)} \Big[\lg \sum_k N_{ik} + \lg \alpha_{ik}^{(z)} - \lg n_{ik}^{(z)} + v_{ik}^{(z)} \sum_{k'} \sum_z n_{ik'}^{(z)} \frac{\partial \lg \alpha_{ik'}^{(z)}}{\partial V_i} + \sum_{k'} \sum_z n_{ik'}^{(z)} \frac{\partial \lg \alpha_{ik'}^{(z)}}{\partial N_{ik}} \Big]$$

und ebenso

$$\delta U = \sum_i \sum_k \sum_z \delta n_{ik}^{(z)} \Big[u_{ik}^{(z)} + v_{ik}^{(z)} \sum_{k'} \sum_z n_{ik'}^{(z)} \frac{\partial u_{ik'}^{(z)}}{\partial V_i} + \sum_{k'} \sum_z n_{ik'}^{(z)} \frac{\partial u_{ik'}^{(z)}}{\partial N_{ik}} \Big].$$

Die wahrscheinlichste Verteilung ist also gegeben durch

$$(34)\quad \left\{ \begin{aligned} & - \lg \sum_k N_{ik} - \lg \alpha_{ik}^{(z)} + \lg n_{ik}^{(z)} + \sum_u a^{(u)} p_{ik}^{(u)} + b\, u_{ik}^{(z)} + c_i v_{ik}^{(z)} \\ & \qquad - \sum_{k'} \sum_z n_{ik'}^{(z)} \left(\frac{\partial \lg \alpha_{ik'}^{(z)}}{\partial N_{ik}} - b \frac{\partial u_{ik'}^{(z)}}{\partial N_{ik}} \right) = 0, \end{aligned} \right.$$

wo

$$(35)\qquad c_i = c - \sum_{k'} \sum_z n_{ik'}^{(z)} \left(\frac{\partial \lg \alpha_{ik'}^{(z)}}{\partial V_i} - b \frac{\partial u_{ik'}^{(z)}}{\partial V_i} \right)$$

gesetzt worden ist. Es werden nun die Zustandssummen

$$(36)\qquad \tau_{ik} = \sum_z \alpha_{ik}^{(z)} e^{-b u_{ik}^{(z)}} e^{-c v_{ik}^{(z)}}$$

und die Konzentrationen[1]) der einzelnen Stoffe in jeder Phase

$$c_{ik} = \frac{N_{ik}}{\sum_k N_{ik}}$$

eingeführt, und es ergibt sich

$$(37)\qquad c_{ik} = e^{-\sum_u a^{(u)} p_{ik}^{(u)}} \tau_{ik}\, e^{\sum_{k'} \sum_z n_{ik'}^{(z)} \left(\frac{\partial \lg \alpha_{ik'}^{(z)}}{\partial N_{ik}} - b \frac{\partial u_{ik'}^{(z)}}{\partial N_{ik}} \right)}.$$

---

[1]) Die Konzentrationen sind hier, entgegen S. 440, mit dem üblichen Buchstaben *c* bezeichnet worden, da eine Verwechslung mit den nur mit *einem* Index versehenen Größen c_i' nicht mehr eintreten kann.

Der Exponent in (37) läßt sich vereinfachen. Es gilt nämlich

$$\sum_z n_{ik'}^{(z)} \left(\frac{\partial \lg \alpha_{ik'}^{(z)}}{\partial N_{ik}} - b \frac{\partial u_{ik'}^{(z)}}{\partial N_{ik}} \right) = N_{ik'} \frac{\partial \lg \tau_{ik'}}{\partial N_{ik}},$$

und ebenso

$$\sum_z n_{ik'}^{(z)} \left(\frac{\partial \lg \alpha_{ik'}^{(z)}}{\partial V_i} - b \frac{\partial u_{ik'}^{(z)}}{\partial V_i} \right) = N_{ik'} \frac{\partial \lg \tau_{ik'}}{\partial V_i};$$

was die Ausrechnung der rechten Seite auf Grund von (36) und (34) ergibt. Somit nehmen (35) und (37) die einfachere Form an

$$c = c_i + \sum_{k'} N_{ik'} \frac{\partial \lg \tau_{ik'}}{\partial V_i}, \tag{35'}$$

$$c_{ik} = e^{-\sum\limits_u a^{(u)} p_{ik}^{(u)}} \tau_{ik} \, e^{\sum\limits_{k'} N_{ik'} \frac{\partial \lg \tau_{ik'}}{\partial N_{ik}}}. \tag{37'}$$

Durch Einsetzung der gefundenen Verteilungszahlen aus (34) in die Ausdrücke für U, V und $S = k(\lg W_{th})_{\max}$ findet man bei Berücksichtigung von (37) bzw. (37′)

$$\tag{38} \left\{ \begin{aligned} U &= \sum_i U_i = - \sum_i \sum_k N_{ik} \frac{\partial \lg \tau_{ik}}{\partial b}, \\ V &= \sum_i V_i = - \sum_i \sum_k N_{ik} \frac{\partial \lg \tau_{ik}}{\partial c_i}, \\ S &= \sum_i S_i = k \Big[\sum_u a^{(u)} N^{(u)} + b\, U + \sum_i c_i V_i \\ &\qquad - \sum_i \sum_k N_{ik} \sum_{k'} N_{ik'} \frac{\partial \lg \tau_{ik'}}{\partial N_{ik}} \Big] \\ &\qquad = k \Big[\sum_i \sum_k N_{ik} \Big(\lg \tau_{ik} - \lg c_{ik} \\ &\qquad - b \frac{\partial \lg \tau_{ik}}{\partial b} - c_i \frac{\partial \lg \tau_{ik}}{\partial c_i} \Big) \Big]. \end{aligned} \right.$$

Diese Formeln zeigen, daß jede einzelne Phase sich im Gleichgewicht so verhält, als ob sie allein ein abgeschlossenes System bilden würde.

Aus (37') erhält man durch Bildung des Doppelproduktes $\prod\limits_i \prod\limits_k c_{ik}^{\nu_{ik}}$ mit Berücksichtigung von (32) die Gleichgewichtsbedingung in bezug auf die chemische Reaktion, das Massenwirkungsgesetz in seiner allgemeinsten Form.

$$(39)\qquad \prod_i \prod_k c_{ik}^{\nu_{ik}} = \prod_i \prod_k \tau_{ik}^{\nu_{ik}}\, e^{\sum\limits_i \sum\limits_k \nu_{ik} \sum\limits_{k'} N_{ik'} \frac{\partial \lg \tau_{ik'}}{\partial N_{ik}}}.$$

Für die Gleichgewichtskonstante K gilt also

$$(40)\qquad \lg K = \sum_i \sum_k \nu_{ik} \left[\lg \tau_{ik} + \sum_{k'} N_{ik'} \frac{\partial \lg \tau_{ik'}}{\partial N_{ik}}\right].$$

Endlich ist die Differentiation von S nach U und V zu vollziehen.

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = k \Bigg[& \sum_i \sum_k \frac{\partial N_{ik}}{\partial U} (\lg \tau_{ik} - \lg c_{ik}) \\ & + \sum_i \sum_k N_{ik} \Bigg(\frac{\partial \lg \tau_{ik}}{\partial b} \frac{\partial b}{\partial U} + \frac{\partial \lg \tau_{ik}}{\partial c_i} \frac{\partial c_i}{\partial U} \\ & + \sum_{k'} \frac{\partial \lg \tau_{ik}}{\partial N_{ik'}} \frac{\partial N_{ik'}}{\partial U} + \frac{\partial \lg \tau_{ik}}{\partial V_i} \frac{\partial V_i}{\partial U} \Bigg) \\ & - \sum_i \sum_k \frac{N_{ik}}{c_{ik}} \frac{\partial c_{ik}}{\partial U} + b + U \frac{\partial b}{\partial U} \\ & + \sum V_i \frac{\partial c_i}{\partial U} + \sum_i c_i \frac{\partial V_i}{\partial U} \Bigg].\end{aligned}$$

Die Glieder mit $\partial b / \partial U$ heben sich weg, ebenso diejenigen mit $\partial c_i / \partial U$; ferner ist, da $\sum\limits_k c_{ik}$ den Wert 1 hat,

$$\sum_i \sum_k \frac{N_{ik}}{c_{ik}} \frac{\partial c_{ik}}{\partial U} = \sum_i \left(\sum N_{ik}\right) \frac{\partial \sum\limits_k c_{ik}}{\partial U} = 0$$

und nach (35')

$$\sum_i \left(\sum_k N_{ik} \frac{\partial \lg \tau_{ik}}{\partial V_i} + c_i\right) \frac{\partial V_i}{\partial U} = \sum_i c \frac{\partial V_i}{\partial U} = c \frac{\partial V}{\partial U} = 0.$$

Verfährt man endlich mit der Doppelsumme über k und k' wie oben, so erhält man

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = k\left[\sum_i \sum_k \frac{\partial N_{ik}}{\partial U}\left(\lg \tau_{ik} - \lg c_{ik} \right.\right.$$
$$\left.\left. + \sum_{k'} N_{ik'} \frac{\partial \lg \tau_{ik'}}{\partial N_{ik}}\right) + b\right].$$

Hierin ist $\frac{\partial N_{ik}}{\partial U}$ proportional ν_{ik}, so daß die innere Klammer vermöge der Gleichgewichtsbedingung (39) verschwindet:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = k\,b \quad \text{und ebenso} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = k\,c.$$

Im Gleichgewicht müssen also Temperatur und Druck aller Phasen gleich sein, denn b und c beziehen sich auf das gesamte System:

$$(41) \qquad T = \frac{1}{k\,b}, \; p = \frac{c}{b} = \frac{1}{b}\left(c_i + \sum_k N_{ik} \frac{\partial \lg \tau_{ik}}{\partial V_i}\right)$$

für alle i.

Aus den in (38) enthaltenen Formeln

$$\frac{V_i}{\sum\limits_{k'} N_{ik'}} = - \sum_k c_{ik} \frac{\partial \lg \tau_{ik}}{\partial c_i}$$

für alle i mit $\tau_{ik} = \tau_{ik}\left(b, c_i, c_{ik'}, \frac{V_i}{\sum\limits_{k'} N_{ik'}}\right)$ kann man für alle Phasen nach Ausführung der Differentiation $\frac{V_i}{\sum\limits_{k'} N_{ik'}}$ durch b, c_i und $c_{ik'}$ ausdrücken. Dadurch werden alle Zustandssummen und die Gleichgewichtskonstante Funktionen allein von b, c_i und den Konzentrationen. c_i wird aus (41) eine Funktion allein von T, p und den $c_{ik'}$. Führt man diese Substitutionen in allen Endformeln aus, so hängen alle Zustandssummen und die Gleichgewichtskonstante allein von der Temperatur, dem Druck und den Konzentrationen ab[1]):

$$\tau_{ik} = \tau_{ik}(T, p, c_{ik'}), \quad K = K(T, p, c_{ik'}).$$

---

[1]) Damit ist dem Inhalt nach die allgemeinste Gleichgewichtsbedingung, die M. Planck (Thermodynamik, S. 286) angibt, aufgestellt. Hier hat man einen allgemeinen Ausdruck für die Gleichgewichtskonstante, nicht nur für gasförmige Systeme oder verdünnte Lösungen wie am angegebenen Ort.

Befindet sich das System im Gleichgewicht im thermischen und mechanischen Sinn, jedoch nicht in bezug auf die Reaktion, so ist es statistisch als nicht reaktionsfähiges zu behandeln. Man erhält sodann die Formeln (36), (35'), (38), (41), dagegen die Gleichgewichtsbedingung (39) natürlich nicht. Der thermodynamische Zustand des Systems hängt in diesem Falle nicht mehr von zwei, sondern von drei Veränderlichen ab, als welche U, V und x oder b, c und x (bzw. T, p und x) genommen werden können und die Molekülzahlen N_{ik} sind nach (30) Funktionen allein von der Veränderlichen x:

$$\frac{d N_{ik}}{d x} = \nu_{ik}.$$

Man findet auf dem vorstehenden Wege durch partielle Differentiation von S nach U, V und x

$$d S = k b \, d U + k c \, d V + k \sum_i \sum_k \nu_{ik} \Big(\lg \tau_{ik} - \lg c_{ik} + \sum_{k'} N_{ik'} \frac{\partial \lg \tau_{ik'}}{\partial N_{ik}} \Big)$$

oder mit Benutzung von (40)

$$d S = k b \, d U + k c \, d V + k \Big(\lg K - \lg \prod_i \prod_k c_{ik}^{\nu_{ik}} \Big) d x. \tag{42}$$

Die Klammer stellt im wesentlichen den thermodynamischen Wert der Affinität dar:

$$A = k T \Big(\lg K - \lg \prod_i \prod_k c_{ik}^{\nu_{ik}} \Big), \tag{43}$$

so daß man die endgültige Formel der Thermodynamik gewinnt

$$d S = \frac{1}{T} d U + \frac{p}{T} d V + \frac{A}{T} d x. \tag{44}$$

Hieraus folgen entsprechend dem Beweis der Maxwellschen Relationen der Thermodynamik die van't Hoffschen Formeln für Reaktionen bei konstantem T und p:

$$\frac{\partial \lg K}{\partial T} = \frac{\Delta (U + p V)}{k T^2}, \quad \frac{\partial \lg K}{\partial p} = \frac{- \Delta V}{k T}, \tag{45}$$

wobei sich das Symbol Δ auf den Umsatz $d x = 1$ bezieht und K als Funktion von T, p und x aufzufassen ist. Ihre Gültigkeit im allgemeinsten Fall — nicht nur bei verdünnten Lösungen — ist somit bewiesen.

Ist das System eine verdünnte Lösung[1]), so überwiegt in jeder Phase eine Molekülart (die sich an der Reaktion beteiligen kann), ihre Konzentration kann überall gleich 1, die der übrigen Molekülarten gleich Null gesetzt werden [nur auf der linken Seite von (39) ist das letztere nicht zulässig]. Dadurch fällt die Abhängigkeit von den Konzentrationen weg, die Zustandssumme und die Gleichgewichtskonstante werden Funktionen allein von T und p.

Bezeichnet man die Molekülzahl des Lösungsmittels jeder Phase mit N_i (man kann dann $\sum\limits_k N_{ik} = N_i$ setzen) und seine Zustandssumme entsprechend mit τ_i, so ist

$$\tau_{ik} = \tau_{ik}\left(b, c_i, \frac{V_i}{N_i}\right), \quad \tau_i = \tau_i\left(b, c_i, \frac{V_i}{N_i}\right).$$

Die Formeln werden allerdings dadurch, daß man (außer N_i) $N_{ik'} = 0$ setzt, wenig vereinfacht; denn dieses darf in den Gliedern mit den Ableitungen erst *nach Ausführung* der Differentiation geschehen. (39) und (40) werden zu

$$\prod_i \prod_k c_{ik}^{\nu_{ik}} = \prod_i \prod_k \tau_{ik}^{\nu_{ik}} e^{\sum\limits_i N_i \sum\limits_k \nu_{ik} \frac{\partial \lg \tau_i}{\partial N_{ik}}},$$

$$\lg K = \sum_i \sum_k \nu_{ik} \left(\lg \tau_{ik} + N_i \frac{\partial \lg \tau_i}{\partial N_{ik}}\right).$$

In der äußeren Form weicht diese Gleichung etwas ab von der allgemeinsten Gleichgewichtsbedingung für verdünnte Lösungen der Thermodynamik[2]), indem der Exponentialfaktor hinzugekommen ist. Das hängt mit dem am Schluß von Ziff. 6 erwähnten Unterschied in den Grundformeln zusammen. Die hier aufgestellte Gleichgewichtsbedingung leistet indessen in allen Anwendungen genau dasselbe (z. B. in den Theorien des osmotischen Druckes, der Dampfdruckerniedrigung, der Siedepunktserhöhung, der Löslichkeit, der elektrolytischen Dissoziation usw.), da sie inhaltlich mit jener übereinstimmt.

---

1) Vgl. M. **Planck**, Thermodynamik, S. 230.

2) Ebenda, S. 231.

Zusammenfassung

Es wird gezeigt, daß sich in der molekular-statistischen Thermodynamik an Stelle der Ortskoordinaten eines Moleküls sein „freies Volumen“ verwenden läßt, das ist der Raumteil, der jedem einzelnen Molekül in jedem Moment zur Verfügung steht.

Mit Hilfe dieses Begriffes werden die allgemeinsten chemisch-thermodynamischen Beziehungen für ein System von beliebig vielen Phasen und Komponenten statistisch abgeleitet. Unter speziellen Voraussetzungen werden ferner die Gleichungen der idealen Gase (einschließlich des Tetrodeschen Wertes der Entropiekonstante und der chemischen Konstante für einatomige ideale Gase), der Gemische idealer Gase, der thermischen Gasdissoziation, die van der Waalsschen Zustandsgleichungen, die Einsteinsche Theorie fester Körper und ein Ausdruck für die Dampfdruckkurve aus einem einheitlichen Gesichtspunkt heraus gewonnen.

Riga, Herderinstitut, Juli 1928.

(Eingegangen 13. August 1928)

1928 № 20

ANNALEN DER PHYSIK

VIERTE FOLGE. BAND 87

1. *Vom Leuchten des Atoms;*

von Joh. Kleiber

1. Über die klassische Annahme und die Bohrsche Theorie

Wir wollen beide gegeneinander abwägen. a) Nach der *klassischen Festsetzung* nimmt man an, daß ein jedes den Atomkern umkreisende Elektron durch dieses Kreisen den Äther in rhythmisches Schwanken versetzt, somit strahlt. Demnach müßte jedes Gas strahlen; eine Nacht könnte es z. B. gar nicht geben. Dies widerspricht den Tatsachen.

Dagegen weiß man sicher von den Versuchen mit den Geisslerschen und Kathodenröhren, daß ein die Gasatome durchschlagendes Fremdelektron die in den Atomschalen kreisenden Elektronen erschüttert und sie durch dieses Erschüttern zu Lichterregern macht. Die Geisslerschen und Crookesschen Röhren leuchten auf, solange das Bombardement der Fremdelektronen auf Grund der angelegten elektrischen Spannung aufrecht erhalten bleibt.

b) Bei Bohr tritt diese Erschütterung ein durch den Sprung eines Eigenelektrons von einer äußeren Atomschale auf eine innere. Bohr sagt aber von dieser Erschütterung nichts; sein Blick ist geheftet auf die bei diesem „Fall gegen den Kern“ frei werdende potentielle Energie, die dem Äther auf irgendwelche Weise aufgeprägt und auf eine nicht näher erläuterte Weise in „*Licht*“ verwandelt wird. Beim Sprung des Eigenelektrons von der k-ten auf die innere i-te Schale wird dabei diese frei gewordene potentielle Energie halb in Licht verwandelt von der sekundlichen Schwingungszahl ν_{ik} gemäß dem einfachen Gleichungssatz:

$$(1)\qquad \mathfrak{E}_i \equiv \tfrac{1}{2} m v_i^2,$$

$$(2)\qquad \mathfrak{E}_i = \frac{1}{2} Z \frac{e^2}{r_i},$$

$$(3)\qquad \mathfrak{E}_i = \tfrac{1}{2} i \cdot N_i \cdot h,$$

$$(4)\qquad \mathfrak{E}_i - \mathfrak{E}_k = \nu_{ik} \cdot h,$$

worin r_i der Radius der i-ten Schale, N_i die sekundliche Umlaufszahl des in der i-ten Schale kreisenden Elektrons, h das Plancksche Wirkungsquant ist. Aus (1), (2), (3) folgt das bekannte Schalengesetz, daß sich die Radien r_i der möglichen Schalen wie die Quadratzahlen $1^2 : 2^2 : 3^2 \ldots$ verhalten.

$$r_i = \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2} \cdot \frac{i^2}{Z} \,. \tag{5}$$

Die Gleichung (4) aber ist so abgefaßt, daß sie geradewegs auf die *Balmersche Formel* führt:

$$\nu_{ik} = \text{Rydbergkonstante} \cdot \left[\frac{1}{i^2} - \frac{1}{k^2}\right].$$

Nicht zu übersehen und zu verstehen ist, warum Bohr die Gleichung (3) bewußt mit dem Faktor $\frac{1}{2} h$, die Gleichung (4) aber ebenso bewußt mit dem Faktor $1 \cdot h$ statt $\frac{1}{2} h$ ansetzt; der Grund ist wohl der, daß für ihn ein Zwang vorliegt, das ersehnte Ziel, die Balmersche Gleichung zu erreichen. Dabei läßt er die Anschaulichkeit, das Detail der Vorgänge, im Ungewissen.

Unerklärt bleibt z. B. auch der Strahlungsverlauf. Wenn z. B. das Elektron von der 9. Schale durch die 8., 7. auf die 6. überspringt, so leuchtet nicht etwa der ganze Weg des Elektrons zwischen diesen Schalen; es gibt bei diesem Sprung nicht die Lichttonsorte ν_{89} zwischen der 9. und 8. Schale, nicht die Lichtsorte ν_{78} zwischen der 8. und 7. Schale und ν_{67} zwischen der 7. und 6. Schale, wie man erwarten sollte, da ja die Licht erzeugende potentielle Energie dabei gradatim frei wird, sondern es gibt nur Licht $\nu_{6,9}$ an der erreichten Endstelle, wo das springende Elektron in seine Neubahn einmündet. Wie ein zur Erde fallendes Hagelkorn vergrößert offenbar das gegen den Kern fallende Elektron seine Bewegungsenergie um die zwischen der 9. und 6. Schale frei gewordene potentielle Energie, um beim Aufprall auf der 6. Schale seine für das Gleichgewicht in dieser zu groß gewordene Geschwindigkeit urplötzlich auf $^3/_4$ abzubremsen und dort den Rest seiner Bewegungsenergie in *„Licht“* zu verwandeln, ähnlich wie ein durch eine aufgespannte Papierscheibe geworfener Gummiball einen Teil seiner Energie in *„mechanische Zerreißarbeit“* oder wie das Hagelkorn eben seine Bewegungsenergie beim Auftreffen auf dem Widerstand leistenden Boden in *„Wärme“* umsetzt.

Aber warum denn nur die 6. Schale oben schließlich Widerstand bietend auftritt und die ihr vorangehenden (die doch mit geringerer Geschwindigkeit durchflogen werden) ohne solchen sein sollen, ist ein Rätsel; unsere Vorstellung versagt hier den Dienst. Wie das *„Lichtwerden“* zustande kommt, steht bei Bohr nicht zur Diskussion; dagegen stellt er den *„Lichtwert“* an Energie für die ν_{ik}-Strahlung fest und steht hier auf dem festen Boden der Energieumwandlung, nicht minder wie auf dem festen Boden der von Balmer statistisch ermittelten Tatsachen. Sein wohlverdienter Triumph besteht in der Unangreifbarkeit seiner Formeln, die man zwar veredeln, aber nicht stürzen, aber leider auch nicht begreifen kann.

Beim Sprung (i, k) tritt z. B. die Lichtwirkung auf Grund eigener, d. h. im Atom aufgestapelter Energie ein; die Kernanziehung macht dieses Fallen gegen den Kern begreiflich; aber wie das Elektron wieder auf die k-te Schale zurückbefördert wird, darüber schweigt die Bohrsche Theorie und doch kann das Atom nicht fortgesetzt von seinem Energieinhalt abgeben; die Schlußgrenze wäre schon nach ein paar Sprüngen (i, k, l . . .) erreicht. Dabei ergäbe sich statt des erwarteten Atomzerfalls sogar eine Atomverjüngung! (Aber man beachte, daß z. B. aus Blei nie wieder Uran wird.) So bleiben die Fragen des tatsächlichen „Lichtwerdens“ offen.

2. Von der Atomerschütterung als Ursache des Lichtes

Wie im voraus bemerkt sei, kann die klassische Theorie die Existenz der Bohrschen Schalen [d. h. die Gleichungen (1), (2), (3) oben] sofort übernehmen; denn der Umsatz nach Planckschen Wirkungsquanten bei den Strahlungsvorgängen ist bereits zu einer gewissen Selbstverständlichkeit geworden. Es bleibt das große Verdienst Bohrs, als erster der Anwendung dieser Neuerkenntnis kühn und erfolgreich den Weg gebahnt zu haben. Wir setzen also das Atom, als umgeben von den Bohrschen Schalen, voraus.

a) Wenn nun ein *Fremdelektron* (z. B. angetrieben durch ein angelegtes elektrisches Feld) quer durch die Sphären eines Atoms nahe an dessen Kern vorüberfliegt, so verringert sich für einen Augenblick die Ordnungszahl Z des Atoms um 1 auf ($Z - 1$), besonders im Hinblick auf die Elektronen der äußeren Schalen. [Man denke hierbei auch an die Moseleysche Formel $(Z-1)^2 \cdot \lambda_k = 122\ \mu\mu$, die sogar bei größeren Werten von Z für die 1. Schale gilt.] Dadurch gerät für einen kurz dauernden Ruck das ganze System der Elektronen aller Schalen in Schwankung, in Erschütterung; sie verlassen kurze Zeit ihre Bahn, um nach dem Durchgang des störenden Fremdelektrons wieder gegen ihre alte Bahn zurück und darüber hinaus zu schwingen, kurz um ihre alte Bahn in ein Pendeln zu geraten, das durch Energieabgabe an den Äther nach und nach ziemlich rasch abklingt. [Man denke vielleicht an das Pendeln einer Kugel, die in einer wenig schräg gestellten Dachrinne nach Erhalt eines seitlichen Anstoßes bergab läuft. Die Rinne möge überdies zu einer Art Torus (Hohlring) zusammengebogen und in sich fast zurücklaufend gedacht werden.]

b) *Vergleich mit einer an einer Spiralfeder kreisenden Kugel* (Fig. 1). Ich erinnere hier an einen Versuch mit der Schwungmaschine, bei dem man eine Kugel an einer Spiralfeder um den einen Endpunkt der letzteren kreisen läßt. Die Feder spannt sich bis zu einem gewissen Betrag, bis sich bei gleichbleibender Drehgeschwindigkeit ein stationärer Zustand einstellt; die Kugel schwingt dann genau in einem Kreis; die Federspannung stellt die Zentripetalkraft vor. Erschüttert man nun die Feder auf irgendeine Weise (am einfachsten werden vor dem Versuch einige Windungen der Spiralfeder durch einen Faden zusammengebunden und dieser während des Versuches abgebrannt), so tritt in der Feder eine *radiale Pendelbewegung* ein, indem die Feder sich abwechselnd verlängert und verkürzt. Diese Bewegung überlagert sich nun der erzwungenen Kreisbewegung. Die *Schwingungsdauer* $\mathfrak{T}$ *dieses Pendelns* ist eine Konstante der gewählten Feder; sie hängt aber nur von der Quadratwurzel der Kraft P_0 ab, die nötig ist, um an einem Pendelort die Feder um 1 cm zu verlängern (harmonische Bewegung), also kurz gesagt von der Änderung ΔP der Feldstärke P, die am betreffenden Orte herrscht.

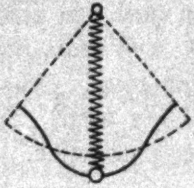


Fig. 1

$$(\mathfrak{T} = 2\pi \cdot \sqrt{k : \Delta P}). \tag{6}$$

c) *Anwendung auf das gestörte Elektron in der i-ten Schale.* Die Federkraft des vorigen Beispiels wird hier durch die elektrische Anziehung zwischem dem Atomkern und dem in der i-ten Quantenbahn laufenden Elektron ersetzt. Um die Schwingungsdauer $\mathfrak{T}_i$ des gestörten, um seine Bahn hin- und herpendelnden Elektrons zu finden, müssen wir die Feldänderung ΔP feststellen. Diese wird hier zum alleinigen Großteil bestimmt durch die Veränderung, welche die elektrische Anziehung P während der Störung durch die Änderung der Ordnungszahl Z in $(Z-1)$ erfährt:

$$P_1 = Z \cdot \frac{e^2}{r_i^2}, \tag{7}$$

$$P_2 = (Z-1)\frac{e^2}{r_i^2}, \tag{8}$$

also

$$\Delta P = P_1 - P_2 = \frac{e^2}{r_i^2}. \tag{9}$$

Die Feldänderung, die aus der Variation des Radiusvektors r_i hervorgeht und die sonst allein die Schwingungsfähigkeit eines Zentralfeldes an einem Orte charakterisiert, ist hierneben nicht von Bedeutung, da ja $dr_i/r_i < 1$ ist.

Da nun in Formel (9) r_i mit dem Quadrat der Schalennummer wächst, also mit i^2, so wächst ersichtlich die Quadratwurzel der Feldänderung mit $1/i^2$. Ergebnis: Die Schwingungsdauer $\mathfrak{T}_i$ in der i-ten Schale ist i^2 mal so groß wie die Schwingungsdauer $\mathfrak{T}_1$ des Pendelns in der ersten Schale:

$$\mathfrak{T}_i = i^2 \cdot \mathfrak{T}_1. \tag{10}$$

Wir wenden uns nun der Umlaufsdauer T_i des Elektrons in der i-ten Quantenbahn zu. Bekanntlich läuft es in der i-ten Schale i mal langsamer als in der ersten Schale, daneben ist aber sein Umlaufsweg i^2 mal so groß wie in der ersten Schale. Ergebnis: die Umlaufsdauer T_i in der i-ten Quantenbahn ist i^3 mal so groß wie die Umlaufsdauer in der ersten Quantenbahn:

$$T_i = i^3 \cdot T_1. \tag{11}$$

Aus der Division der Gleichungen (11) und (10) ergibt sich:

$$\frac{T_i}{\mathfrak{T}_i} = i \cdot \frac{T_1}{\mathfrak{T}_1}. \tag{12}$$

Führen wir statt der Schwingungsdauern ihre reziproken Werte, nämlich die Schwingungszahlen $\mathfrak{N}_i = 1/\mathfrak{T}_i$; $N_i = 1/T_i$ usw. ein, so erhalten wir

$$\frac{\mathfrak{N}_i}{N_i} = i\,\frac{\mathfrak{N}_1}{N_1} = i\cdot p\,, \tag{13}$$

wenn wir annehmen, daß in der ersten Bahn einem Umlauf p Pendelungen entsprechen. Dann besagt die verbleibende wichtige Gleichung:

$$\mathfrak{N}_i = i\cdot p\cdot N_i\,, \tag{14}$$

daß in der i-ten Quantenbahn jedem einzelnen Umlauf $i\cdot p$ Pendelungen des Elektrons entsprechen. Damit ist, wie wir sogleich sehen werden, das Sprungbrett zur Balmerschen Formel auch für die klassische Theorie gewonnen.

d) *Wie groß ist p, d. h. die Pendelungszahl bei einem Umlauf in der ersten Quantenbahn?* Wir wissen es nicht, aber sicher ist p eine Konstante der Elastizität des Äther- oder Atomsystems. Wie sich aus dem erstrebten Anschluß an die Balmersche Formel ergibt, ist $p = \frac{1}{2}$; daher ist die Gleichung (14) endgültig ausgebaut; sie lautet nun:

$$\mathfrak{N}_i = \frac{i}{2}\cdot N_i\,. \tag{15}$$

(Wir nehmen den Wert von p voraus, um den folgenden Gedankengang nicht ohne Not unterbrechen zu müssen.)

3. Welche Art von Licht strahlen die Elektronen der verschiedenen Schalen aus?

Wir nehmen nun nicht wie bisher in der klassischen Theorie an, daß die stabile Umlaufszahl N_i des *ungestörten Elektrons* lichterregend wirkt, sondern dessen durch die Störung hervorgerufene Pendelungszahl $\mathfrak{N}_i$. Daraus folgt, daß die Schale der i-ten Quantenbahn Licht von der Schwingungszahl

$$\nu_i = \mathfrak{N}_i \tag{16}$$

aussendet. [Wellenlänge $\lambda_i = C:\mathfrak{N}_i = 91\,\mu\mu.(i^2\,Z^2:)$.]

Ergebnis: Bei einer elektrischen Störung leuchten die Schalen des Atoms in verschiedenen Farben auf (Schalenspektrum); nämlich in den Farbtönen mit den Schwingungszahlen $\mathfrak{N}_1$, $\mathfrak{N}_2$, $\mathfrak{N}_3$ . . . (Schalenfarben).

4. Anschluß an die Balmersche Formel

Neben diesen Grundfarben des gestörten Atoms entstehen durch deren Schwebungsinterferenz die Differenzfarbentöne

$$(17)\qquad \begin{aligned} \nu_{ik} &= \mathfrak{N}_i - \mathfrak{N}_k \\ &= \frac{i}{2} N_i - \frac{k}{2} N_k. \end{aligned}$$

Setzt man in diese Formel gemäß den drei auch für das klassische System akzeptierten Formeln 1, 2, 3 die Werte für N_i und N_k ein, nämlich:

$$(18)\qquad \begin{aligned} \mathfrak{N}_i \overset{\underset{\smile}{15}}{=} \frac{i}{2} N_i \overset{\underset{\smile}{3}}{=} \frac{\mathfrak{E}_i}{h} \overset{\underset{\smile}{2}}{=} \frac{Z \cdot e^2}{2\, h \cdot r_i} \overset{\underset{\smile}{5}}{=} \frac{2\pi^2 m\, e^4 Z^2}{h^3} \cdot \frac{1}{i^2} \\ = \text{Rydbergkonstante} \cdot \frac{1}{i^2}, \end{aligned}$$

so folgt unmittelbar die Balmersche Formel auch für unsere klassische Theorie:

$$(19)\qquad \nu_{ik} = \mathfrak{N}_i - \mathfrak{N}_k = \text{Rydbergkonstante} \cdot \left[\frac{1}{i^2} - \frac{1}{k^2}\right].$$

Bemerkenswert ist, daß

$$(20)\qquad \mathfrak{E}_i = \mathfrak{N}_i h.$$

Dies ist also in unserem System der Ersatz für die Bohrsche Gleichung (4). Hiernach ergeben sich alle unsere Resultate kurzerhand von selbst durch den Gleichungssatz:

$$(1)\quad \mathfrak{E}_i \equiv \tfrac{1}{2} m v_i^2, \qquad (2)\quad \mathfrak{E}_i = \tfrac{1}{2} Z \frac{e^2}{r_i},$$

$$(3)\quad \mathfrak{E}_i = \tfrac{1}{2} i \cdot N \cdot h, \qquad (20)\quad \mathfrak{E}_i = \mathfrak{N}_i h.$$

5. Den ungefähren Lauf der gestörten Elektronen in der 1. bis 5. Quantenbahn zeigen die beigefügten Figg. 2 bis 6.

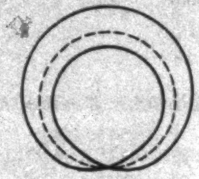


Fig. 2

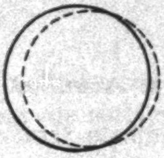


Fig. 3

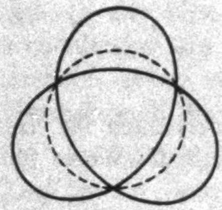


Fig. 4

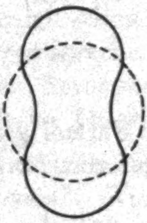


Fig. 5

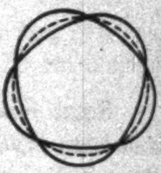


Fig. 6

(Eingegangen 30. August 1928)

2. *Über die Ausbildung der Phosphoreszenzzentren in Calciumsulfid;*

*von **Fritz Bandow***

(Aus dem Radiologischen Institut der Universität Heidelberg)[1]

A. Einleitung

1. Die ursprüngliche *Aufgabe der vorliegenden Arbeit* war die nochmalige feinere Messung der in mehrfacher Hinsicht wichtigen Größe der absoluten Energieaufspeicherung[2]), d. h. der von *einem* Schwermetallatom maximal abtrennbaren Elektronenzahl. Sie wurde zuerst von den Herren Lenard und Hausser an der CaSBiα-Bande zu etwa 4 bestimmt.[3]) Auch in sonstiger Beziehung ist diese Bande schon am eingehendsten untersucht[4]), also zu weiterem Vordringen besonders geeignet.

Bei der Verfolgung des Einflusses der Schmelzzusätze, der zuerst von den Herren Lenard und Klatt genauer bearbeitet war[5]), ergaben sich gleich zu Beginn der Messungen bemerkenswerte, neuartige Tatsachen, die eine Änderung des zunächst zu erstrebenden Zieles erforderlich machten. Es soll jetzt der Einfluß der Schmelzzusätze und verschiedener Gattungsatome auf die Lichtsumme von CaSBiα untersucht werden. Hierbei konnte sogar eine *Abhängigkeit der abtrennbaren Elektronenzahl vom Schmelzzusatz* wahrscheinlich gemacht werden, denn Fluoride bewirken eine starke Vermehrung der Lichtsumme, ohne daß — gegenüber Na_2SO_4 oder $Na_2B_4O_7$ als Zusätzen — die Zentrendauer-Verteilung geändert wurde. Außerdem wurden zum erstenmal Lichtsummen an Phosphoren aus reinem CaS (*Nursulfidphosphore*, vgl. 2.) gemessen: sie sind bei gleichem Metallgehalt im wesentlichen die gleichen wie bei Phosphoren aus gewöhnlichem, noch stark sulfathaltigen Sulfid, erfordern aber zu ihrer Ausbildung keine Schmelzzusätze. Aus diesen und anderen, später im einzelnen beschriebenen Erfahrungen können auch Schlüsse auf den *chemischen Aufbau des Zentrenmoleküles* versucht werden.

---

[1] Dissertation, vorgelegt der nat.-math. Fakultät der Universität Heidelberg am 12. Juli 1928.

[2] Eine umfassende Darstellung des ganzen Gebietes findet sich in: Wien-Harms, Handbuch der Experimentalphysik, Bd. XXIII (P. Lenard, Ferd. Schmidt und R. Tomaschek). 1928.

[3] P. Lenard u. W. Hausser, Heidelberger Akad., A 19, 1913.

[4] Vgl. besonders Handbuch XXIII, S. 345—360.

[5] P. Lenard u. V. Klatt, Ann. d. Phys. 15. S. 225ff. 1904.

2. Es werden im folgenden „*Mischphosphore*“ und „*reine*“ betrachtet werden. Letztere wurden von den Herren Lenard und Klatt als „Phosphore mit nur einem einzigen Metall und im wesentlichen nur einerlei Grundmaterial“ definiert.[1]) Da sich im gewöhnlichen Sulfid das $CaSO_4$ in den Emissions- und Absorptionseigenschaften der daraus hergestellten Phosphore nicht bemerkbar macht, wie besonders scharf an dem vollkommenen Fehlen der Sulfat-Sm-Emission in Sulfid gezeigt wurde[2]), konnte für diese die angegebene Definition eingeführt werden. Da aber, wie schon kurz erwähnt, das $CaSO_4$ Besonderheiten der Aufspeicherung bedingt, wird es nötig, die nur aus CaS bestehenden Phosphore als Gruppe der reinen neu zu benennen: sie mögen als *Nursulfidphosphore* bezeichnet werden; solche sind aus anderem Grundmaterial schon mehrfach hergestellt worden, z. B. die ZnS-Phosphore, worauf später noch im einzelnen hingewiesen wird. Auch Phosphore aus reinen Oxyden, Sulfaten usw. könnten erforderlichenfalls entsprechend benannt werden. Bei den „Mischphosphoren“ muß man solche mit mehreren wirksamen Metallen im gleichen Grundmaterial[3]), solche mit verschiedenen Grundmetallatomen und die mit verschiedenen Gattungsatomen bzw. entsprechenden Atomgruppen unterscheiden; nur letztere kommen in dieser Arbeit zur Anwendung.

3. Zwischen reinen und Mischphosphoren gibt es *Übergänge*. Nach Versuchen der Herren Lenard und Hausser[4]) an CaSBiα mit steigendem Sulfatgehalt (vgl. auch 57) sinkt die Lichtsumme bei 0,023 n-Bi stark ab, wenn nur noch weniger als etwa 13 v. H. CaS im Grundmaterial enthalten sind, wobei

---

[1]) P. Lenard u. V. Klatt, a. a. O., S. 226; Handb. XXIII, S. 11.

[2]) R. Tomaschek, Ann. d. Phys. 84. S. 329. 1927. Der einzige bisher bekannte Einfluß des „Füllmaterials“ besteht darin, daß die Emission verwaschener ist als in einheitlichem Grundmaterial (S. 348).

[3]) Z. B. Ferd. Schmidt, Ann. d. Phys. 74. S. 364ff. 1924.

[4]) P. Lenard u. W. Hausser, Heidelberger Akad. A 19. S. 23. 1913.

das Bi jedenfalls zu $CaSO_4$-Zentren (vgl. 58) verarbeitet wird oder doch wenigstens zu Zentren, deren d-Erregungsstellen durch das Sulfat bedingt sind, falls auch hier eine Erscheinung wie in 56 besprochen, auftritt: bei weniger als 13 v. H. CaS haben wir also Mischphosphore, die bei 0 v. H. CaS wieder in reine, die Nursulfatphosphore, übergehen. Der Grenzwert des CaS-Gehaltes für den Übergang von reinen Sulfid- zu Sulfid-Sulfatmischphosphoren ist mit dem Metallgehalt verschieblich.

B. Die Herstellungs- und Meßverfahren

a) Die Herstellung der Phosphore

4. Als *Ausgangsmaterial* für die Herstellung der Phosphore diente reines $CaCO_3$, zum Teil selbst elektrolytisch gereinigtes[1]); auch sonst wurden nur reinste Stoffe verwandt. Geglüht wurden die Phosphore in bedeckten Porzellantiegeln im Hempelofen oder im vertikal stehenden elektr. Röhrenofen mit Temperaturregler bei 950° C. Für verschiedene Metalle wurden verschiedene Einsatzrohre verwandt. Die Glühdauer im elektrischen Ofen betrug 16 oder 20 Minuten, wovon 8 Minuten als Anglühzeit zu betrachten sind, der Temperaturverlauf gemessen mit Pt/PtRh-Thermoelement. Durch Abänderung der Glühdauer wurde der Metallverlust durch Verdampfung bei Phosphoren mit Fluoridzusatz kleiner als 1 v. H. in einer Minute Glühzeit gefunden. Nach Beendigung des Glühens wurden die Phosphore sogleich aus dem Ofen herausgenommen, also rasch abgekühlt, und ziemlich heiß zerdrückt.

5. Bei allen Phosphoren, die nicht aus ganz einheitlichem Grundmaterial bestanden, wurde von dem nach dem Verfahren der Herren Lenard und Klatt hergestellten, noch stark *sulfathaltigen CaS* ausgegangen. Als ungewollte Beimengungen kommen hierbei $CaCO_3$ in Betracht bei ungenügendem Glühen zu CaO, ferner CaO durch Oxydation bei der Präparation. Durch absichtliche Zugabe dieser Stoffe (Mischphosphore) konnte gezeigt werden, daß beide in gleichem Sinne auf die Lichtsumme wirken. Für die gewöhnlichen Phosphore wurde möglichst CaO- und $CaCO_3$-freies Grundmaterial verwendet. Dazu wurden bei der Überführung des $CaCO_3$ in CaO die von Frl. Gerard empfohlenen besonderen Vorkehrungen

---

1) Nach dem von Hrn. A. Scheifele angegebenen Verfahren.

beachtet.[1]) Nachglühen mit Schwefel, Herstellung im Stickstoffstrom, Zugabe von Schwefel bei der Phosphorherstellung ergaben keine für die zu beschreibenden Versuche wesentlichen Änderungen, so daß genügende Oxydfreiheit sichergestellt erscheint. Auch ergibt sich aus der mit absichtlich zugegebenem CaO-Gehalt etwa proportionalen Abnahme der Lichtsumme (vgl. 55), daß geringe CaO-Mengen nicht wesentlich stören, wie auch schon die Herren Lenard und Hausser bemerken.[2]) Besondere Präparationen zeigten, daß durch 10 v. H. Oxydzusatz das Lichtsummenverhältnis von Phosphoren mit 0,05 g $Na_2SO_4 + 0{,}014$ g NaF zu solchen mit 0,05 g Na_2SO_4 allein (immer auf 1 g Grundmaterial bezogen) nicht geändert wird. Wenn $CaCO_3$ verschiedener Herkunft als Ausgangsmaterial diente, und wenn die Herstellung des CaO nach Temperatur, Glühdauer usw. etwas abgeändert wurde, ergab sich befriedigende Übereinstimmung. „Totbrennen" des Oxydes[1]) scheint besonders die Lichtsumme bei größerem NaF-Gehalt zu schwächen, doch wurde diese Frage nicht weiter untersucht.

6. Da im folgenden vielfach Phosphore mit stark abgeändertem NaF-Gehalt besprochen werden, möge zur Vereinfachung die Menge 0,0275 g NaF auf 1 g Grundmaterial mit „1" bezeichnet werden.

Bei *höherem Fluoridgehalt*, etwa von 2 an, ergaben sich Schwierigkeiten bei der Präparation. Es zeigten sich Verfärbungen, auch in unglasierten Tiegeln, es entstanden Blasen, und der Phosphor bildete keinen leicht aus dem Tiegel fallenden Kuchen, sondern ein großer Teil des Phosphors blieb an den Wänden kleben. Dies konnte dadurch vermieden werden, daß das Material zunächst mit einer hydraulischen Presse *in Pastillen gepreßt*[3]) und auf einem kleinen Scheibchen in den Tiegel gesetzt wurde; eine Berührung mit den Wänden war jetzt ausgeschaltet. Freilich hat auch dieses Verfahren ziemlich enge Grenzen: bei recht hohen NaF-Gehalten, etwa von 4 an, zerfließen auch die Pastillen. Überhaupt zeigen diese viel stärker und häufiger Störungen, die eine Herabsetzung der Lichtsumme bewirken.

---

1) K. Gerard, Diss. Heidelberg 1925, S. 10ff.

2) P. Lenard u. W. Hausser, a. a. O., S. 24.

3) F. Kittelmann, Diss. Jena 1915.

7. Zur Herstellung reinen *100teiligen Calciumsulfides* wurden verschiedene Versuche angestellt. Aus $CaSO_4$ wurde im Wasserstoffstrom bei 850—900° C. in 45—60 Minuten Glühzeit etwa 85teiliges CaS erzielt, wenn der Wasserstoffstrom nach kurzer Stickstoffvorspülung der Apparatur einsetzte, nicht erst nach Erreichen der Endtemperatur. Der CaS-Gehalt wurde dabei durch Zersetzung mit verdünnter Säure und Ausfällung von CuS bestimmt. Fast reines (96 v. H.) CaS wurde schließlich im CS_2-beladenen Stickstoffstrom bei über 1000° C aus $CaCO_3$ in 20 Minuten erhalten, also nach dem von Hrn. Tiede ausgearbeiteten Verfahren.[1]) Die nötige hohe Temperatur wurde durch Gebläseheizung erreicht.[2])

8. Auffallend war, daß schon das Material mit 85 v. H. CaS *mit NaF-Zusatz* einen schwarzen Beschlag am Tiegel lieferte und eine Verfärbung des ganzen Phosphors, die ihn oft ganz unbrauchbar machte. Dies entspricht den Erfahrungen der Herren Tiede und Schleede an MgS[3]); bei ihnen findet sich auch die Unnötigkeit der Zusätze bei MgS-Phosphoren — nach okularer Beurteilung — angegeben[3]); dem stehen freilich Ergebnisse von Frl. Schaper am selben Grundmaterial mit CaF_2 entgegen.[4]) Die Verfärbung trat nicht auf bei $CaSO_4$-Zugabe, wenn also die Zusammensetzung derjenigen des gewöhnlichen Sulfides angenähert wurde.

9. Bei der Herstellung der *Nursulfidphosphore* wurden zwei Wege eingeschlagen: sie wurden im elektrischen Ofen in gewohnter Weise im Stickstoffstrom präpariert (bedeckte Tiegel); oder es wurde die Metallsalzlösung gleich dem $CaCO_3$ vor der Umsetzung zu CaS zugegeben. Dann mußte aber noch ein Vergleichsphosphor aus gewöhnlichem Sulfid hergestellt werden, um ein Maß für die Metallverdampfung zu erhalten. Diese ergab sich zu 70 v. H., also als sehr groß; das ist bei der höheren Glühdauer und -temperatur des zweiten Ver-

---

1) Vgl. E. Tiede u. F. Richter, Ber. d. Deutsch. Chem. Gesellschaft 55. S. 69. 1922.

2) Selbstverständlich würde es sich empfehlen, bei weiteren Versuchen mit einem geeigneten elektrischen Ofen zu arbeiten, einerseits wegen der besseren Konstanz und Reproduzierbarkeit der Temperatur, andererseits um durch die gleichmäßigere Erhitzung das Zerspringen der Porzellanrohre zu vermeiden.

3) E. Tiede u. A. Schleede, Ann. d. Phys. 67. S. 574. 1922.

4) I. Schaper, Ann. d. Phys. 85. S. 940. 1928.

fahrens verständlich, besonders aber, weil sich der Phosphor in einem unbedeckten Schiffchen von ziemlich großer freier Oberfläche im Gasstrom befand.

b) Lichtsummenmessungen

10. Die Lichtsummenmessung geschah nach dem von Hrn. Lenard angegebenen Verfahren.[1]

Zunächst wurde das Material durch zwei Siebe *gesiebt*, so daß in dem zwischenliegenden Pulver stets gleiche Korngröße zur Verfügung stand. Sie war recht groß (0,37—0,78 mm) gewählt, um Druckzerstörung möglichst auszuschließen. Die Untersuchung geschah in „unendlich dicker“ Schicht im vertikal stehenden, elektrischen Heiztrog. Zur *Erregung* diente eine Quecksilberlampe mit VUV-Glas- und CuOAm-Filter und Glaskondensor. Die Phosphore wurden stets „voll erregt“ im Sinne der von Hrn. Lenard gegebenen Definition.[2] Die Kenntnis der Lichtsumme bei „maximaler Erregung“[2] war für die Absicht der vorliegenden Arbeit nicht erforderlich (vgl. jedoch im folgenden Abschnitt 39).

11. Die *Messung* begann bei den Bi-Phosphoren stets eine Minute nach Schluß der Erregung; dadurch ging kaum Lichtsumme verloren, da immer nur kleine Metallgehalte angewandt wurden. Der Heiztrog wurde mit Anschlag vor die mit photographischem Verschluß versehene Öffnung des Zellenkastens gesetzt, die Aufladung der empfindlichen Rubidiumschicht mit einem Binantelektrometer gemessen. Vielfach wurde ein geeignet abgepaßtes CuOAm-Filter für die Bi-, ein grünes Gelatinefilter für die Cu-Phosphore zwischengeschaltet. Die Heizgeschwindigkeit wurde nach der Uhr geregelt, so daß sich ein Maß für die Zentrenverteilung ergab. Das Austreiben geschah langsam (bis zu 15 Minuten), um den Einfluß der Grünverschiebung der Biα-Bande in der Hitze zu vermeiden; eine solche wurde übrigens bei den kleinen Metallgehalten, die hier vorzugsweise in Betracht kommen, bisher überhaupt nicht aufgefunden.[3]

Die Empfindlichkeit der Anordnung wurde mit einer Hefnerlampe ständig nachgeprüft.

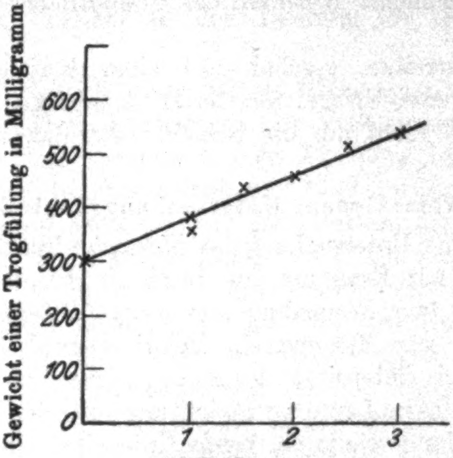
---

[1] P. Lenard, Heidelb. Akad. A 5. S. 4. 1912.

[2] Handb. S. 129.

[3] H. Kuppenheim, Ann. d. Phys. 70. S. 95. 1923.

12. Die Phosphore mit Fluoridzusatz sind infolge stärkerer Sinterung *spezifisch schwerer* als die mit Na_2SO_4, $Na_2B_4O_7$ oder Na_2HPO_4 als Zusatz. Als Maß hierfür kann das Gewicht der Heiztrogfüllung dienen, da ja stets die gleiche Korngröße ausgesiebt wurde. 1 NaF ergab im Mittel eine Vermehrung um 21 v. H. Mit wachsendem NaF-Gehalt steigt das spezifische Gewicht geradlinig weiter an, wie Kurve 1 zeigt.



Kurve 1

13. Da die verschiedenen Zusätze ein verschiedenes spezifisches Gewicht der Phosphore ergeben, da außerdem die Lichtdurchlässigkeit beeinflußt sein könnte, wurden *Lichtsummenmessungen an dünnen Schichten* notwendig, um die Schichtdicke festzustellen, die „sowohl voll durcherregt werden kann, als auch ihr Phosphoreszenzlicht merklich unvermindert nach außen strahlt"¹); solche Messungen wurden zum ersten Male von Hrn. Lenard verwandt.¹)

14. Die Schichten wurden durch *Aufschlämmen* des fein verriebenen Pulvers in getrocknetem Benzol nach dem Verfahren von Hrn. Hausser hergestellt.²) Das Deckgläschen, das die Schicht trug, und dessen Fläche ausgemessen war, wurde mit und ohne Schicht auf einer Torsionswage von Hartmann und Braun gewogen, bei den dünnsten Schichten auf einer

---

1) **P. Lenard**, Heidelb. Akad. A 5. S. 32. 1912.

2) **W. Hausser**, Diss. Heidelberg 1913.

sehr empfindlichen (1 Skalenteil = 0,1 mg). Die Schichten wurden auch mikroskopisch bei 50facher Vergrößerung im durchfallenden Licht einer kleinen Bogenlampe betrachtet. Noch bei Dicken von 0,02 mm zeigten sich ganz vereinzelte Löcher und eine feine Marmorierung, die dünnere Stellen anzeigt, die aber sehr gleichmäßig über die ganze Fläche verteilt war. Bei Schichten von etwa 0,004 mm an abwärts war schon ein erheblicher Bruchteil der Gesamtfläche von Löchern eingenommen.

Das Austreiben geschah auf einer horizontalen Heizvorrichtung; zwei Spiegel mit festen Anschlägen reflektierten das erregende Licht auf die Schicht bzw. das emittierte auf die Zelle.

c) Verschiedene Untersuchungsmethoden

15. Bei der Untersuchung des *Momentanleuchtens* der Phosphore diente zur Erregung das durch ein Ultraviolettfilter + CuOAm-Trog (zur Wegnahme des Rot) filtrierte Licht eines Kohlebogens, zur Messung ein Polarisationsphotometer nach Martens. Die Intensität des *m*-Leuchtens ließ sich so weit steigern, daß das im Laufe der Belichtung auftretende *d*-Leuchten nur wenige Hundertteile der Gesamtintensität ausmachte. Das Vergleichslicht im Photometer wurde der Farbe des Phosphoreszenzleuchtens durch eingeschaltete Gelatinescheibchen angepaßt.

16. Wesentlich für die späteren Überlegungen ist die Kenntnis der *Ausbildung anderer Banden* neben der Hauptbande, wobei es hauptsächlich darauf ankommt, ihre relative Entwicklung gegenüber Biα zu erfahren, bei den verschiedenen Zusätzen und verschiedenen Metallgehalten.

Zum relativen Nachweis der grünen Biβ-Bande können zu einer groben Übersicht zunächst die Lichtsummenmessungen mit und ohne Filter herangezogen werden. Viel besser geeignet ist der von Hrn. Lenard angegebene Weg, bei dem die Ausleuchtungs- und Tilgungseigenschaften verwertet werden.¹)

Der Nachweis *ultravioletter Banden* erfolgt am besten auf photographischem Wege.²)

---

1) P. Lenard, Heidelb. Akad. A 8. S. 26. 1918.

2) Die Aufnahmen führte in liebenswürdiger Weise Hr. O. Schellenberg, die Ausleuchtungs- und Tilgungsbeobachtungen Frl. I. Schaper und Hr. H. Moser aus. Die Ergebnisse werden später (37) angegeben und verwertet.

17. Ganz allgemein zum Nachweis auch schwach entwickelter Banden eignet sich Erregung mit *mittelschnellen Kathodenstrahlen*. Hierbei treten dieselben Banden auf, wie bei Erregung mit Licht¹), aber in anderen Intensitätsverhältnissen¹), so daß zurzeit aus den Ergebnissen keine Schlüsse über den Metallatomverbrauch für die verschiedenen Zentrenarten gezogen werden können. Überhaupt ist durch verschiedene, quantitativ noch nicht erfaßbare Verwicklungen bei dieser Erregungsart Vorsicht in der Deutung der Ergebnisse geboten.²)

18. Zur Durchführung solcher Messungen wurde die bewährte, zu raschen Änderungen der Versuchsbedingungen geeignete *Anordnung* benutzt.³) Der Phosphor befand sich auf einem elektrisch heizbaren Halter in 1—2 cm Entfernung unter dem Aluminiumfenster der mit Induktorium betriebenen Entladungsröhre. Es wurden Hand- oder Uhrwerkunterbrecher angewandt. Die Spannung wurde durch eine Funkenstrecke zwischen Kugeln konstant gehalten.³) Das Aufleuchten des Phosphors wurde mit einem lichtstarken Spektralphotometer mit Wellenlängenskala beobachtet. Zu den Photometrierungen wurden durch den Okularspalt immer 10 $\mu\mu$ ausgeblendet. Alle Beobachtungen erfolgten in möglichst raschem Wechsel, um gegebenenfalls Intensitätsschwankungen Rechnung tragen zu können (Zickzackbeobachtungen).

Hinzu kommen Beobachtungen, bei denen zwei Phosphore schnell hintereinander verglichen werden konnten. Beide befanden sich dazu auf einem mit festen Anschlägen in vorgeschriebenem Lauf verschiebbaren Halter. Bei der Prüfung, ob der gleiche Phosphor an den beiden vorgesehenen Stellen auch die gleiche Intensität ergibt, wurden folgende Zahlen gefunden: Stellung 1: 0,48; 2: 0,50; 1: 0,45; 2: 0,42. Mittel 1: 0,465; Mittel 2: 0,46.

Zu *Messungen bei erhöhter Temperatur* wurde die Heizvorrichtung mit einem für die Dauer eines Versuches festgehaltenen Strome geheizt; bei 6 Weber war Dunkelrotglut

---

1) P. **Lenard** u. V. **Klatt**, Ann. d. Phys. 15. S. 476. 1904; R. **Stadler**, Ann. d. Phys. 80. S. 744. 1926.

2) Vgl. Handb. S. 21.

3) Vgl. hierzu Handb. Bd. XIV, Kathodenstrahlen (P. **Lenard**, A. **Becker**), S. 63. 1927.

erreicht. Die Kittungen des Fensters schützte eine mit Druckluft gekühlte Kappe.

d) Lichtelektrische Messungen an druckzerstörten Phosphoren

19. Es wurde ferner der Versuch gemacht, die bei verschiedenen Zusätzen ausgebildeten Zentrenmolekülzahlen zu vergleichen. Dazu wurde die erhöhte lichtelektrische Anfangswirkung an druckzerstörten, noch nicht belichteten Phosphoren herangezogen. Sie ist von Hrn. **Lenard** aufgefunden und folgendermaßen gedeutet worden¹): durch das Zerreißen der CaS-Ketten bei der Druckzerstörung können an den Bruchstellen instabile Elektronen sitzen bleiben; diese lassen sich durch Bestrahlung mit Licht (von Grün an nach kleineren Wellenlängen) freimachen. Die lichtelektrische Anfangswirkung ist also dem Zentrenmolekül zuzuordnen; die Besetzung mit Metall, wodurch erst das aufspeicherungsfähige Zentrum entsteht, hat mit dieser Erscheinung nichts zu tun, wie besondere Versuche an metallfrei präpariertem Sulfid gezeigt hatten.²)

20. Die Anzahl der Bruchstellen und damit auch die Anzahl der gelockert sitzenden Elektronen wird *von der Zentrenmolekülzahl abhängen.* Wieviel nun die großen und die kleinen zu der Wirkung beitragen, ist noch unbekannt. Es können daher zunächst nur Phosphore mit gleicher Zentrenverteilung verglichen werden. Hinzuzunehmen ist die von Hrn. **Kuppenheim** gefundene Tatsache, daß alle Zentrendauern, sogar auch die m-Zentren, in gleichem Maße von der Druckzerstörung betroffen werden³); auch die hier veröffentlichten Versuche ergaben keinen Widerspruch.

21. Die *Herstellung der druckzerstörten Schicht* geschah — wie bei den beiden bisherigen Untersuchungen dieses Gegenstandes⁴) — durch Reiben des Phosphorkuchens an einem Feilenstück. Verreiben in einer Porzellan- oder Achatschale ergab geringere Druckzerstörung, aber auch eine noch stärker verminderte lichtelektrische Wirkung.

---

1) P. **Lenard**, Elster- und Geitel-Festschrift S. 680. 1915.

2) P. **Lenard**, a. a. O., S. 681.

3) H. **Kuppenheim**, a. a. O., S. 119.

4) P. **Lenard**, a. a. O., S. 671; K. **Göggel**, Ann. d. Phys. 67. S. 311. 1922.

Die Feile wurde in einen geeigneten, geerdeten Kasten gesetzt, in 1 cm Entfernung von einem dünndrähtigen, auf + 220 Volt geladenen Netz.[1]) Das Einsetzen geschah ganz im Dunkeln.

Die Aufladung der Feile wurde mit einem Einfadenelektrometer gemessen. Als Lichtquelle diente eine Quecksilberlampe unter Zwischenschaltung eines VUV-Glases; denn die gewöhnliche lichtelektrische Wirkung steigt nach kürzeren Wellenlängen hin weiter an, während das Maximum der erhöhten Anfangswirkung schon bei 368 $\mu\mu$ erreicht ist.[2]) Die Zulassung der kürzeren Wellenlängen gibt also nur eine Verwischung des gesuchten Ergebnisses. Besondere Kontrollversuche zeigten, daß Ermüdungserscheinungen oder die erregende lichtelektrische Wirkung, die für die noch unzerstörten Zentren in Betracht käme, bei den gewählten Versuchsbedingungen keinen störenden Einfluß hatten. Der Ausschlag am Elektrometer betrug für die Anfangswirkung meist 10—20 Skalenteile.

22. Nach Beendigung des Versuches wurde das Pulver von der Feile abgeklopft und im Heiztrog auf seine Lichtsumme untersucht. Daraus ergab sich die *Druckzerstörung*. Sie betrug bei den härteren Phosphoren leicht 90 v. H. und mehr; bei den übrigen 50 v. H. und mehr, soweit sich überhaupt zusammenbleibende Kuchen zum Reiben an der Feile erzielen ließen.

23. Es sei ausdrücklich hervorgehoben, daß die *Meßanordnung trotz ihrer Einfachheit stets befriedigende Ergebnisse lieferte*. Messung im Vakuum oder Anwendung empfindlicherer Elektrometer würden also die bei diesen Versuchen entstandenen, an späterer Stelle besprochenen (48ff.) Schwierigkeiten nicht beheben. Diese bestehen vielmehr in der Phosphorpräparation und besonders in der Herstellung der druckzerstörten Schichten.

C. Verlauf der Untersuchung der Phosphore

a) Die grundlegenden Ergebnisse

24. Die Grundlage der ganzen Untersuchung bilden die Ergebnisse der Lichtsummenmessungen an Bi-Phosphoren aus gewöhnlichem Sulfid. Sie sind in den folgenden Tabellen

---

[1]) Es wurde also die Anordnung von Hrn. **Lenard** angewandt (a. a. O.).

[2]) K. **Göggel**, a. a. O., S. 311, 314.

zusammengestellt. Tab. 1 enthält 0,1 n-Phosphore. Tab. 2 enthält die Lichtsumme für weitere Zusätze bei einem anderen Metallgehalt. Es ist dabei zu bemerken, daß mit KNO_3 und KBr nur die beiden angegebenen Phosphore hergestellt wurden, während bei allen anderen Zusätzen mehrere Versuche vorliegen.

Tabelle 1

Nr.	Zusatz in g/1 g Sulfid	Lichtsumme Skalenteile
26	0,05 Na_2SO_4 + 0,025 $Na_2B_4O_7$	2465
30	0,05 Na_2SO_4 + 0,025 $Na_2B_4O_7$	2135
35	0,05 Na_2SO_4	2470
36	0,025 $Na_2B_4O_7$	2240
37	0,05 Na_2HPO_4	2980
31	0,025 CaF_2	4130
41	0,05 Na_2SO_4 + 0,025 CaF_2	5500
46	0,025 $Na_2B_4O_7$ + 0,025 CaF_2	6600
38	0,05 Na_2HPO_4 + 0,025 CaF_2	5580
39	0,05 Na_2HPO_4 + 0,025 CaF_2 + 0,05 Na_2SO_4	5205
16	0,025 $Na_2B_4O_7$ + 0,025 CaF_2 + 0,05 Na_2SO_4	6915
24	0,025 $Na_2B_4O_7$ + 0,025 CaF_2 + 0,05 Na_2SO_4	6205
57	0,029 NaF	6770
58	0,025 $Na_2B_4O_7$ + 0,029 NaF + 0,05 Na_2SO_4	7805

Tabelle 2

Nr.	Zusatz in g/1 g Sulfid	Lichtsumme Skalenteile
187	0,05 Na_2SO_4	82,5
191	0,05 Na_2SO_4 + 0,05 NaCl	77
195	0,05 Na_2SO_4 + 0,025 NaCl	79
197	0,05 Na_2SO_4 + 0,025 KNO_3	85
198	0,05 Na_2SO_4 + 0,02 KBr	46

Die Lichtsummen sind nach der unmittelbaren Messung angegeben, noch ohne Umrechung auf die durch die abgeänderten Zusatzmengen etwas verschiedenen Metallgehalte.

25. Aus den in Tabb. 1 und 2 angegebenen Lichtsummen folgt: *Fluoride als Zusatz ergeben gegenüber allen anderen versuchten Zusätzen eine starke Vermehrung der Lichtsumme.* Die gute Wirkung gemischter Zusätze läßt sich nach Lenard und Klatt auf gegenseitige Schmelzpunktsbeeinflussung zurückführen.¹) Es wird dadurch eine bessere Diffusion aller Teile ermöglicht — ein eigentliches Schmelzen findet ja bei der Her-

---

1) P. Lenard u. V. Klatt, Ann. d. Phys. 15. S. 648. 1904.

stellungstemperatur noch nicht statt. Damit ist wohl auch die höhere Lichtsumme bei NaF und dem in der Tabelle nicht eingetragenen MgF_2-Zusatz gegenüber CaF_2 zu erklären. Die Schmelzpunkte der drei Fluoride sind: CaF_2 1330° (1378°); NaF 988°; MgF_2 ungefähr 908° C.[1])

Erwähnt sei noch, daß die Fluoride und NaCl sehr harte, stark gesinterte, die übrigen Zusätze erheblich weichere Phosphore ergeben.

26. Die gute Wirkung des Fluoridzusatzes und die schlechte des NaCl bei CaSBi α wurde durch okulare Beobachtung schon 1904 von den Herren Lenard und Klatt festgestellt. Hr. Geh. Rat Lenard war so liebenswürdig, einige ältere, normale CaSBiα-Phosphore zu Lichtsummenmessungen zur Verfügung zu stellen und auch selbst nochmals in die 1904 eingeführte 8stufige Intensitätsskala einzuordnen. Beide Wege lieferten die gleiche Reihenfolge. Dabei verhielt sich die Lichtsumme eines Phosphors der Intensitätsstufe 7 zu der eines solchen mit Intensität 8 etwa wie 2 : 3; bei Intensität 5 zu Intensität 8 war das Verhältnis etwa 1 : 3.

Auch die später (28) zu besprechende schwächere Fluoridwirkung bei Ca SCu α, die gute bei Mn α ist bereits 1904 angegeben.[2])

27. In der Tab. 3 ist für eine Reihe 0,1 n-Phosphore angegeben, wie viele Hundertteile der Gesamtlichtsumme bis zu einer bestimmten Zeit nach Beginn der Messung ausgetrieben sind.

Tabelle 3[3])

Nr.	Zusatz	Ausgetriebene Hundertteile der Gesamtlichtsumme in			
		2	5	8	12 Min.
26	$Na_2SO_4 + Na_2B_4O_7$	9,5	17	36	70
30	$Na_2SO_4 + Na_2B_4O_7$	11	19	35	69,5
35	Na_2SO_4	9,5	19	37	75
36	$Na_2B_4O_7$	10,5	19	35,5	68
31	CaF_2	9	16,5	35	75
41	$Na_2SO_4 + CaF_2$	8,5	15	27,5	55,5
46	$Na_2B_4O_7 + CaF_2$	10	19	34,5	73
16	$Na_2B_4O_7 + Na_2SO_4 + CaF_2$	7	14	29	68
24	$Na_2B_4O_7 + Na_2SO_4 + CaF_2$	8,5	15	30	65

---

[1]) Landolt-Börnstein, Phys.-chem. Tabellen, Bd. I. S. 339ff. 1923.

[2]) S. 230ff.

[3]) Von den Phosphoren der Tab. 3 zeigt Nr. 41 als einziger eine nennenswerte Verschiebung.

Tab. 8 zeigt — in Übereinstimmung mit zahlreichen weiteren, gleichartigen Messungen —, daß die *Erhöhung der Lichtsumme durch den Fluoridzusatz für alle Zentrendauern gleichmäßig* erfolgt, wenn man Phosphore mit Na_2SO_4 oder $Na_2SO_4 + Na_2B_4O_7$ mit und ohne Fluorid vergleicht. Da ja nach aller bisherigen Erfahrung die Unterschiede in der Dauer durch Größenunterschiede bedingt sind[1]), wird also die Größenverteilung der Zentren durch den Fluoridzusatz nicht verändert.

Na_2HPO_4 gibt nur eine geringe Verschiebung der Zentrendauern; KNO_3 in dem einen untersuchten Fall eine starke Vermehrung der langen, KBr und NaCl eine starke Vermehrung der kurzdauernden Zentren.

28. Durch Herstellung und Messung von CaSCuα- und CaSMnα-Phosphoren konnte das folgende wichtige Ergebnis erzielt werden: *die Erhöhung der Lichtsumme durch Fluoridzusatz ist nicht auf Wismut als wirksames Metall beschränkt*; sie dürfte mindestens für alle CaS-Phosphore gültig sein.

Bei *CaSCuα* wurden mit CaF_2, NaF, Na_2SO_4 und $Na_2B_4O_7$ als Zusätzen hauptsächlich 0,5 n-Phosphore[2]) untersucht, also mit einem Metallgehalt, der im wesentlichen die grüne α-Bande zur Ausbildung gelangen läßt, da die blaue β-Bande größerer Metallmengen bedarf.[3]) Für die Lichtsummenmessungen konnte als Filter eine grüne Gelatine zwischen Glasplatten vor die Öffnung des Zellenkastens gesetzt werden. Die Lichtsummensteigerung durch das Fluorid ist geringer als bei Biα; im Mittel bei 0,024 g NaF/1 g Sulfid nur 1 : 1,8 (bei 0,065 g Na_2SO_4/g). Auch hier zeigte sich keine Beeinflussung der Zentrenverteilung.

29. Die *CaSMnα-Phosphore* wurden bei 1000° C hergestellt. Die Lichtsummenmessung begann schon $^1/_4$ Minute nach Schluß der Erregung, da Mnα eine sehr niedrige Temperaturlage hat.[4]) Eine genauere Nachprüfung der Zentrenverteilung war wegen des raschen Abklingens und der geringen Lichtsumme nicht möglich. An Zusätzen wurden besonders

---

[1]) P. Lenard u. W. Hausser, Heidelb. Akad. A 12. S. 33. 1912.

[2]) Nach der Definition von Hrn. A. Scheifele, Diss. Heidelberg 1924.

[3]) P. Lenard u. V. Klatt, a. a. O., S. 651; A. Scheifele, Diss. (vgl. Handb. S. 334).

[4]) Vgl. Handb. S. 328.

Na_2SO_4 und CaF_2 untersucht. Der Fluorideinfluß ist beim Mangan wieder sehr stark (angewandte Menge: 0,025 g CaF_2/g).

b) Weitergehende Sicherstellung der Fluoridwirkung

30. Die aufgefundene Wirkung des Fluorides und die Konstanz der Zentrenverteilung können nur dann zu weiterreichenden Schlüssen verwertet werden, wenn durch eingehende experimentelle Untersuchung möglichst sichergestellt ist, daß nicht durch die Zusatzänderung nur Nebenumstände beeinflußt werden. Dabei muß jeder einzeln bearbeitet werden, da dies bei verschiedenen Eigenschaften in entgegengesetzter Richtung sich auswirken kann. Den hierzu im wesentlichen an CaSBi unternommenen Versuchen sollen die folgenden Abschnitte gewidmet sein. Es wird dabei gesucht werden, nach Unterschieden in der Metallverdampfung, der Durchlässigkeit des Phosphors, der Ausbildung der *m*-Zentren und der anderen Banden zugehörigen Zentren, schließlich nach Unterschieden der erregenden Absorption und der Ausleuchtung und Tilgung.

31. Zunächst könnte man daran denken, daß durch das Fluorid die *Metallverdampfung* stark herabgesetzt würde, etwa durch festere Bindung des Bi im Zentrum oder durch Bildung des schwerflüchtigen BiF_3. Die Prüfung dieser Frage gelang auf überaus einfache Weise: es wurde ein Phosphor mit Na_2SO_4 (oder $Na_2SO_4 + Na_2B_4O_7$) in zwei Teile geteilt; der eine unter Fluoridzugabe, der andere ohne neuen Zusatz nachgeglüht. Bei mehreren Versuchen wurde dabei stets die Lichtsumme der ersten Hälfte über die ursprüngliche gesteigert; die der zweiten nahm ab. Dasselbe gelang auch mit CaSCuα-Phosphoren (28). In einem Falle betrug bei Biα das Lichtsummenverhältnis der beiden nachgeglühten Teile 3,5 : 1.

32. Bei Phosphoren mit *NaCl-Zusatz* war dasselbe Verhältnis nur 1,45 : 1. Hier kann also der Lichtsummenfehlbetrag tatsächlich zu einem großen Teil auf stärkere Metallverdampfung zurückgeführt werden infolge Bildung des sehr flüchtigen $BiCl_3$ (Siedepunkt: 447° C)[1]; das gleiche dürfte für KBr als Zusatz gelten (Siedepunkt des $BiBr_3$: 453° C).[1] Diese starke Flüchtigkeit des Wismut- (und Kupfer-)Chlorides im Gegensatz zur viel geringeren des Manganchlorides wurde schon 1889 von den Herren **Klatt** und **Lenard** verwertet.[2]

---

[1] Landolt-Börnstein, I. S. 364. 1923.

[2] V. Klatt u. P. Lenard, Ann. d. Phys. 38. S. 100. 1889.

Die oben angegebene Zahl zeigt aber doch, daß auch gegenüber NaCl durch Fluoridzusatz eine erhebliche Lichtsummensteigerung zu erzielen ist.

Zusammenfassend läßt sich sagen:

Der Lichtsummenfehlbetrag ohne Fluorid kann bei Phosphoren mit Na_2SO_4*- und* $Na_2B_4O_7$*-Zusatz (fast) gar nicht, bei NaCl- und KBr-Zusatz nur teilweise auf verstärkte Metallverdampfung zurückgeführt werden.*

33. Eine weitere denkbare Möglichkeit wäre eine Änderung des zu der Lichtsumme beitragenden Phosphorgewichtes, was verschieden große Metallatomzahlen bedeuten würde. Deshalb wurden die Messungen *an dünnen Schichten* ausgeführt; über den eingeschlagenen Weg wurde schon in den Abschnitten 13 und 14 berichtet.

Ein Vorversuch zeigte, daß Phosphore mit Fluorid und mit Na_2SO_4 bzw. $Na_2B_4O_7$ sich in der Beständigkeit gegen Wasser nicht unterscheiden. Obgleich das feine Pulver bei der Herrichtung der Schichten stark der Einwirkung der Luftfeuchtigkeit ausgesetzt ist, können sich daraus also für die Absicht der vorliegenden Versuche keine Störungen ergeben.

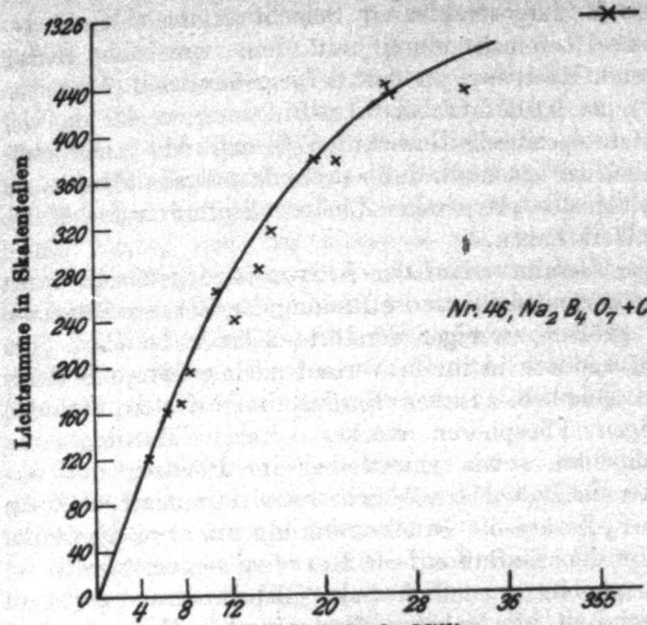
34. Für zwei Phosphore sind die Lichtsummen in Abhängigkeit von der Schichtdicke in den Kurven 2 und 3 dargestellt. Durch die ersten Werte läßt sich in erster Näherung eine Gerade legen; dadurch wird die *praktisch voll durchstrahlbare Schichtdicke* angegeben. Diese wird innerhalb der Fehlergrenze durch das *Fluorid nicht beeinflußt,* wenn man das Gewicht der Schicht als Abszisse aufträgt; die Dicke in Millimetern hat sich also etwa proportional der Änderung des spezifischen Gewichtes verschoben. Die früher gemessenen, durch die Fläche des Heiztroges bestimmten Lichtsummenwerte können also ohne Umrechnung verwendet werden.

Damit steht die später zu erörternde Tatsache in Einklang, daß der Lichtsummenanstieg mit wachsender Fluoridmenge verschieden ist bei verschiedenen Metallgehalten (61); eine Durchlässigkeitsänderung durch das Fluorid müßte sich bei allen Metallgehalten gleichmäßig auswirken.

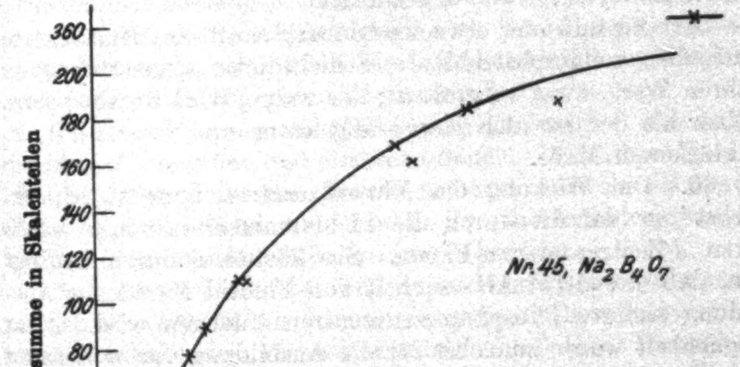
Daß diese Kurve in erster Näherung geradlinig ist, wurde von Hrn. Lenard auf die viel geringere Absorption des Bandenlichtes gegenüber dem erregenden zurückgeführt.[1] Die Dicke

---

[1] P. Lenard, Heidelb. Akad. A 5. S. 33. 1912.



Kurve 2



Kurve 3

der noch voll durchstrahlbaren Schicht ergibt sich, in befriedigender Übereinstimmung mit dem von den Herren Lenard und Hausser an 0,04 n-Bi gemessenen Wert von 0,014 mm[1]), zu 0,012 mm bei 0,1 n-Bi, wenn wieder das damals benutzte spezifische Gewicht 2,87[2]) zugrunde gelegt wird; es ist nämlich zu beachten, daß sowohl Metallgehalt[3]) als auch die Intensität des erregenden Lichtes Einfluß auf den berechneten Wert haben.

35. Der Gesamtverlauf der Kurven wird gefälscht durch die *Druckzerstörung*, denn an der Bildung der dickeren Schichten sind auch größere, weniger zerstörte Körner beteiligt. Die Kurve wird dadurch in ihrem Verlauf nach größeren Schichtdicken hin gehoben. Dieser Einfluß ist bei den härteren, fluoridhaltigen Phosphoren stärker. Durch Messungen an dünnen Schichten sowie unmittelbar im Heiztrog mit verschieden feinem Pulver ergab sich übereinstimmend, daß der einfache CaF_2-Zusatz die Druckzerstörung um etwa die Hälfte steigert. Um den Einfluß auf die Kurve zu zeigen, wurden bei beiden Phosphoren „unendlich dicke“ Schichten aus gröberem Pulver hergestellt (die größten Werte in den Kurven); diese ergaben das Lichtsummenverhältnis 3,7; es sinkt bei 25 mg-Schichten auf 2,7; bei 9 mg auf 2,4.

Der Einfluß der Druckzerstörung auf die Kurvenform wird die volldurchstrahlbare Schichtdicke gegenüber dem wahren Wert etwas vergrößern; der wahre Wert ist also etwas kleiner als der aus der Kurve abgelesene und zwar bei CaF_2 in stärkerem Maße.

36. Die Wirkung des Fluoridzusatzes bezieht sich zunächst nur auf die durch die Lichtsummenmessungen erfaßbaren *d*-Zentren der α-Bande. Sie könnte dadurch bedingt sein, daß diesen bei Abwesenheit von Fluorid Metall zur Ausbildung anderer Phosphoreszenzzentren entzogen wird. Diese Möglichkeit wurde zunächst für die Ausbildung von *m*-Zentren der α-Bande ausgeschlossen. Es ist dann noch die Entwicklung anderer Banden zu betrachten; denn die gegenseitige Unabhängigkeit der Einzelbanden desselben Phosphors bedingten die Annahme einer besonderen Zentrensorte für jede Bande.[4])

---

1) P. Lenard u. W. Hausser, Heidelb. Akad. A 12. S. 33. 1914.

2) B. Winawer, Diss. Heidelberg 1909.

3) a. a. O., S. 32.

4) Vgl. z. B. Handb. S. 90.

Die Untersuchung des *m-Leuchtens* geschah an den in Tab. 1 eingetragenen 0,1 n-Phosphoren. Sie war mit der früher (15) beschriebenen, einfachen Anordnung nur roh durchführbar. Es zeigte sich aber deutlich, daß im allgemeinen bei Phosphoren *mit Fluoridgehalt auch das m-Leuchten stärker entwickelt war*. Dieses Ergebnis ist leicht verständlich: denn da die Fluoridwirkung auch bei kleineren Metallgehalten (61) erhalten bleibt, und bei diesen — wie bereits frühe Lichtsummenmessungen zeigten[1]) — vorzugsweise die länger dauernden, größeren Zentrenmoleküle mit Metall besetzt werden, folgt die Einflußlosigkeit des Metallverbrauches zu *m*-Zentren auf die besprochene Wirkung des Fluorids, vielleicht im wesentlichen durch die Geringfügigkeit der *m*-Zentrenzahl bei den angewandten Phosphoren bedingt.

37. Die ultraviolette ν-Bande wurde bei 0,1 n photographisch festgestellt ohne deutliche Abhängigkeit vom Zusatz, im Vergleich zu α recht schwach.

Die grüne β-Bande wurde durch Beobachtung der Ausleuchtungs- und Tilgungseigenschaften verschiedentlich nachgewiesen. Doch kommt verschieden starke Ausbildung dieser Bande für den Lichtsummenunterschied nicht in Betracht, da Lichtsummenmessungen mit und ohne Blaufilter vor der Zelle keine systematische Abhängigkeit vom Zusatz zeigten; überhaupt konnte bisher β noch nie besonders stark im Vergleich zu α zur Ausbildung gebracht werden.[2])

38. Bei *Erregung mit Kathodenstrahlen* zeigten sich neben der blauen eine grüne und eine rote Bande. An letzterer konnte keine Abhängigkeit vom Zusatz bemerkt werden; sie wurde aber nicht eingehend untersucht; im Nachleuchten war sie mit den angewandten Mitteln nicht erkennbar.

An späterer Stelle (44—46) besprochene Photometrierungen machen eine bessere Ausbildung der β-Bande bei Fluoridzusatz wahrscheinlich; der Lichtsummenfehlbetrag ohne Fluorid ist also keinesfalls auf Metallatomverbrauch für die β-Bande zurückführbar.

39. Noch ein weiteres Ergebnis der Kathodenstrahlphotometrierungen sei an dieser Stelle vorweggenommen: die Intensität des α-Leuchtens war etwa proportional der Licht-

---

[1]) **P. Lenard** u. **W. Hausser**, Heidelb. Akad. A 12. S. 32. 1912; **H. Kuppenheim**, a. a. O., S. 101.

[2]) **P. Lenard**, Heidelb. Akad. A 8. S. 26. 1918.

summe. Das schließt eine weitere denkbare Störung der Versuchsergebnisse aus: es kann der Lichtsummenunterschied nicht bedingt sein durch *Verschiedenheit der erregenden Absorption*[1]), da diese bei den durch Sekundärstrahlung wirkenden Kathodenstrahlen nicht in Frage kommt. Der ausgewählte Wellenlängenbereich reicht also auch zur vollen Erregung der Na_2SO_4-Phosphore aus. Das konnte auch durch Erregung mit offener Quecksilberlampe, wo das kürzerwellige Ultraviolett mitwirkt, bestätigt werden; dieses entspricht nämlich bei abnehmender Wellenlänge immer mehr der Wirkung von Kathodenstrahlen.[2]) Unterschiede in der erregenden Absorption können sehr wohl große Lichtsummenunterschiede ergeben; es sei nur an das schon mehrfach untersuchte Verhalten der CaO-Phosphore erinnert.[3])

Auch daß verschiedene *Ausleuchtung und Tilgung* durch das erregende Licht bei den verschiedenen Zusätzen nicht als Ursache der Lichtsummenänderungen in Frage kommt, wurde durch besondere Versuche nachgewiesen.

40. Das Ergebnis aller in den letzten Abschnitten behandelten Versuche läßt sich in den Satz zusammenfassen: *Der Zusatz von Fluorid bewirkt die Erhöhung der Bi-Lichtsumme nicht durch Beeinflussung von Nebenumständen, sondern unmittelbar durch Wirkung auf die Zentrenmoleküle oder auf die Metallatome selbst.*

c) Abgeänderte Fluorid- und Metallgehalte

41. Die anfangs stets angewandte, mit 1 bezeichnete NaF-Menge reicht zur Ausbildung der höchstmöglichen Lichtsumme noch nicht aus. Die an verschiedenen Reihen von Phosphoren mit abgeändertem Fluorid- und Metallgehalt erzielten Ergebnisse sind in den Kurvenscharen 7 und 8 bei Abschnitt 61 dargestellt, und zwar das eine Mal die NaF-, das andere Mal die Bi-Mengen als Abszissen, während die Ordinaten stets die Lichtsummen in Skalenteilen geben. Die Kurven sind nur wenig schematisiert, wie aus den eingetragenen Beobachtungspunkten zu ersehen ist. Es ist dabei zu bedenken,

---

[1]) Über die Einführung dieses Begriffes vgl. **P. Lenard**, Heidelberger Akad. A 13. S. 14. 1914.

[2]) Vgl. z. B. **R. Stadler**, Ann. d. Phys. **80**. S. 755. 1926.

[3]) Vgl. z. B. Handb. XXIII. S. 418.

daß die möglichen Störungen im allgemeinen vermindernd auf die Lichtsumme wirken, besonders bei den als Pastillen (6) hergestellten Phosphoren mit hohem NaF-Gehalt; das ist auch zu beachten für den Wert für 0,05 n, NaF max.; der einzige hier vorliegende Beobachtungspunkt bei 4NaF ist nach den Erfahrungen mit hohen Fluoridgehalten nur als Mindestwert aufzufassen.

42. Die *Lichtsumme in Abhängigkeit vom Metallgehalt* wurde zum ersten Male von den Herren **Lenard** und **Hausser** gemessen. Sie fanden an CaBiα geradlinigen Anstieg bis etwa 0,1 n und anschließend ziemlich scharfes Umbiegen zur Horizontalen, der vollen Besetzung aller in den Bereich der Messung fallenden *d*-Zentrenmoleküle mit Bi entsprechend.[1]) Die hier vielfach benutzten Phosphore mit dem Metallgehalt 0,1 n waren von Anfang an so ausgewählt, daß sie gerade etwa am Ende des Anstieges lagen. Durch Herstellung von 0,15 n- und 0,2 n-Phosphoren wurde die Lage des Umbiegepunktes wieder voll bestätigt; doch läßt sich nur für die Kurve 0 NaF ein geradliniger Anstieg annehmen. Vielleicht arbeiteten die Herren **Lenard** und **Hausser** bei recht geringem Fluoridgehalt, um Druckzerstörung zu vermeiden.

43. Die Ergebnisse finden sich an späterer Stelle (61); hier sei nur die *erhebliche Abweichung von der Geradlinigkeit des Anstieges mit dem Metallgehalt* besprochen. Dafür sind mehrere Gründe zunächst angebbar: die Eindringungstiefe des Lichtes und damit die Äquivalentdicke[2]) der unendlich dicken Schicht sinkt mit zunehmendem Metallgehalt, worauf schon in 34. hingewiesen wurde. Außerdem kann die größere Menge wäßriger $Bi(NO_3)_3$-Lösung[3]) eine gewisse Störung durch CaO-Bildung bewirken. Es ist nämlich fraglich, ob sie sich durch die angewandte Zugabe von etwas Schwefel bei der Präparation voll und sicher vermeiden läßt. Bei Wiederholungen der Versuche dürfte es sich empfehlen, mehrere verschieden konzentrierte Lösungen anzuwenden. Schließlich werden bei steigendem Metallgehalt in stärkerem Maße kürzer

---

1) **P. Lenard** u. **W. Hausser**, Heidelb. Akad. A 12. S. 28. 1912.

2) In der von Hrn. **Lenard** eingeführten Bedeutung, Heidelb. Akad. A 5. S. 32. 1912.

3) Versuche, eine Lösung mit Amylalkohol herzustellen, lieferten kein brauchbares Ergebnis.

dauernde, von der Messung nicht erfaßte Zentren ausgebildet.[1]) Trotzdem bleibt noch eine so nicht erklärbare Abweichung übrig, und eine solche muß sich ergeben aus der Abhängigkeit der maximal nötigen Fluoridmenge vom Metallgehalt. Auch kommt hier die Änderung der Wirkung eines festgehaltenen Fluoridgehaltes in Betracht. Die Abweichung könnte z. B. durch stärkere Ausbildung einer anderen Bande, also einer anderen Zentrenart, mit wachsendem Metallgehalt bedingt sein.

44. Doch konnte hierfür bei den *Photometrierungen mit Kathodenstrahlerregung*, deren Ergebnisse in den jetzt folgenden Tabellen und Kurven wiedergegeben sind, kein Anzeichen gefunden werden.

Es wurden Beobachtungen verschiedener Spektralbereiche desselben Phosphors und eines festgehaltenen Spektralgebietes an schnell hintereinander vergleichbaren Phosphoren durchgeführt (18). Aus solchen, gut übereinstimmenden Messungen läßt sich folgende Tabelle für die Violettintensitäten (460 bis 450 $\mu\mu$) berechnen, wenn diese für Phosphor Nr. 95 gleich 1 gesetzt wird.

Tabelle 4

Metallgehalt		0,00625	0,0125	0,025	0,050 *n*
Zusatz Na_2SO_4	Violettintensität	1	1,8	2,95	6,8
	α-Lichtsumme	1	2,2	2,5	4,5
Na_2SO_4 + 1 NaF	Violettintensität	5,7			17,1
	α-Lichtsumme	5,75			15

Die Violettintensität verläuft etwa proportional der α-Lichtsumme. Dieses Ergebnis wurde schon in Abschnitt 39 verwertet. Es läßt sich nach den Untersuchungen von Hrn. **Stadler** über die Vorgänge bei der Phosphoreszenzerregung mit Kathodenstrahlen verstehen: bei den geringen Metallgehalten ist offenbar der im Aufleuchten wirksame *u*-Prozeß, der den *d*-Zentren zuzuordnen ist[2]), stark überwiegend gegen das *m*-Leuchten; auf dessen stärkeres Hervortreten könnte vielleicht das raschere Anwachsen der durch Kathodenstrahlen erregten Intensitäten zurückgeführt werden.

Die Grünintensität steigt bei Na_2SO_4-Zusatz nicht mit dem Metallgehalt an, wohl aber bei 1 NaF. Man hätte daher ohne Fluorid wohl an Cuα als grüne Bande zu denken, bei 1 NaF vorwiegend an Biβ.

---

[1]) Zahlenwerte bei **Kuppenheim**, a. a. O.

[2]) R. **Stadler**, Ann. d. Phys. **80**. S. 777. 1926.

45. Die von den Herren **Lenard** und **Klatt** gefundene, von Hrn. **Stadler** kürzlich eingehend untersuchte Tatsache, daß Kathodenstrahlen die gleichen Banden wie Licht erregen, und zwar auch mit gleichem Temperaturverhalten (soweit es sich nicht um Kältebanden handelt)[1], bildet die Grundlage für den Versuch, das Grün durch *Messung bei erhöhter Temperatur* als Bi β oder Cu α zu erkennen. Er lieferte keine ganz einheitlichen Ergebnisse. Es müssen für alle Fragen der Kathodenstrahlerregung, die hier angeschnitten wurden, weitere Untersuchungen an einem größeren Material abgewartet werden, bis wirklich befriedigende Schlüsse sich ziehen lassen. Doch mögen die Temperaturversuche wegen des eingeschlagenen Weges Erwähnung finden.

46. Die *Ergebnisse* sind in den Kurven 4, 5 und 6 enthalten. Es wurde dabei das Verhältnis der Violett/Grün-Intensitäten in Abhängigkeit von der Heizstromstärke aufgetragen. Für beide Spektralstellen trat mit zunehmender Temperatur zunächst eine Intensitätssteigerung auf, dann ein starker Abfall. Dieser Verlauf ist je nach der Bande verschieden. Die gefundenen Kurven lassen sich aus der geringeren Temperaturlage von CaCuα gegenüber CaBiα und der höheren von CaBiβ verstehen[2], wenn man bei den in Kurve 4 verwerteten Phosphoren Cuα, bei denen von Kurve 5 Biβ und bei Kurve 6 beide Banden zusammen als Ursachen für die Grünintensität betrachtet. Die Grünverschiebung der α-Bande mit höherer Temperatur dürfte bei den geringen Metallgehalten nicht in Betracht kommen (11). Auch zeigen ja Phosphore gleichen Metallgehaltes sehr verschiedene Temperaturabhängigkeit; und solange nicht gegenteilige Erfahrungen vorliegen, besteht kein Anlaß, eine Änderung der Hitzeverschiebung der α-Bande mit dem Zusatz anzunehmen.

Die Kurvenform 4 trat auf bei Phosphoren mit Na_2SO_4, auch mit $^1/_2$ NaF; desgleichen bei dem Gemisch eines Cuα- und eines Bi-Phosphors (Na_2SO_4), was als besondere Stütze für die gegebene Deutung aufzufassen ist; Kurve 5 gilt für Phosphore mit 1 NaF-Gehalt, bei denen β auch auf anderem

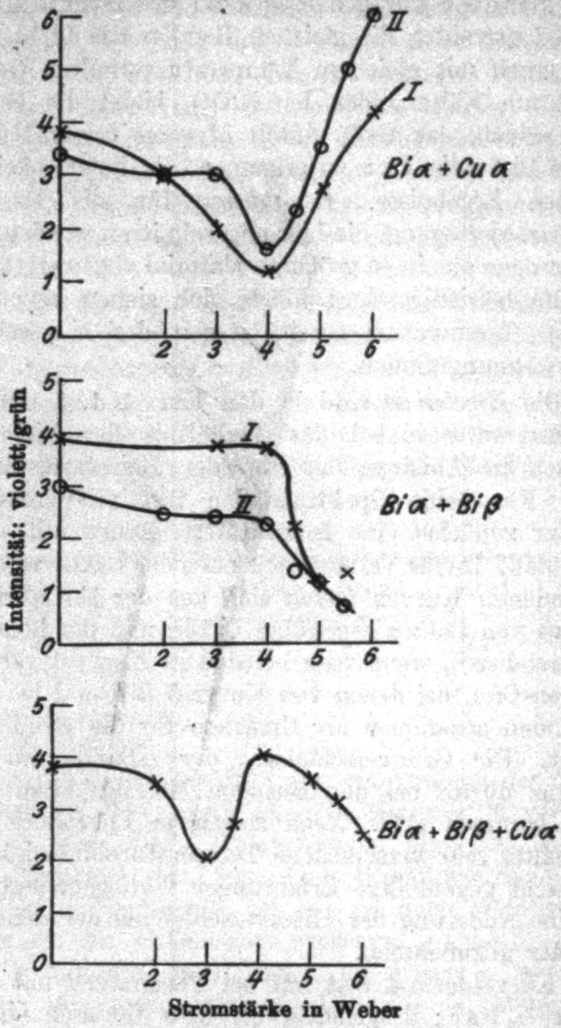
---

[1] Zitate bei 17.

[2] Handb. S. 334, 353.

Wege nachgewiesen war; Kurve 6 schließlich wurde an zwei 0,1 n-Phosphoren mit CaF_2-Zusatz gefunden.

47. Bei den kleinsten Metallgehalten hat Hr. O. Schellen-



Kurven 4—6

berg *die Ausbildung weiterer ultravioletter Banden festgestellt.* Bei den vorliegenden Messungen spielen sie unmittelbar keine Rolle, da sie nur durch ganz kurzwelliges Licht erregt werden. Es wäre aber möglich, daß dadurch Metallatome den α-Zentren bei den kleinsten Metallgehalten entzogen werden; die Kurven 7 und 8 geben hierfür jedoch nicht den mindesten Anhalt. Für alle weiteren Fragen, die sich hier anschließen lassen, ist auf die Abhandlung von Hrn. Schellenberg zu verweisen.[1])

d) Lichtelektrische Messungen an druckzerstörten Phosphoren

48. Es erhebt sich die Frage, wie die Zusätze die Anzahl der ausgebildeten Zentrenmoleküle beeinflussen. Hierzu sollten die lichtelektrischen Messungen an druckzerstörten, noch nicht belichteten Phosphoren (19—23) herangezogen werden. Beim Vergleich von Phosphoren mit verschiedenem Fluoridgehalt müßten, wenn keine sonstigen Verwicklungen sich zeigen, bei gleicher Druckzerstörung, gemessen in Hundertteilen der ursprünglichen Lichtsumme, gleich große lichtelektrische Anfangswirkungen auftreten, falls die Zentrenmolekülzahl nicht vom Zusatz abhängt. Ist diese aber verschieden in dem von der Lichtsumme angegebenen Maße, so muß die lichtelektrische Wirkung proportional sein der durch die Zerstörung verloren gegangenen Lichtsumme (gemessen in Skalenteilen).

49. Es zeigte sich, daß die lichtelektrische Anfangswirkung, umgerechnet auf gleiche Druckzerstörung, gegenüber dem Lichtsummenverhältnis im Durchschnitt in der Richtung verschoben ist, wie es gleicher Zentrenmolekülzahl bei allen NaF-Gehalten entspricht; das Verhältnis wird aber durchaus nicht 1.

Die Messungen sind aber zu Schlüssen noch nicht geeignet, da, wie gleich zu zeigen ist, Temperatureinflüsse bei der Druckzerstörung und Leitfähigkeitsunterschiede Störungen verursachen können. Erst dann wird dieser neue Weg der Zentrenmolekülzählung brauchbar sein, wenn es gelingt, alle Nebenumstände quantitativ zu erfassen oder auszuschalten, oder, wenn es noch mehr als bisher gelingt, Phosphore mit bestimmten Eigenschaften herzustellen.

50. Die gelockerten Elektronen gehen im Laufe der Zeit *infolge der Wärmebewegung* in Lagen festerer Bindung über, aus denen sie durch Belichtung nicht leichter freigemacht werden können, als es der gewöhnlichen lichtelektrischen Wirkung entspricht. Dieser Übergang wird durch Temperaturerhöhung begünstigt. Bei Versuchen dieser Art wurde die

---

1) O. Schellenberg, Diss. Heidelberg 1928.

Feile eine Viertelstunde auf ein elektrisches Heizblech mit Temperaturregler gesetzt, wobei ein Konstantbleiben auf $^1/_2$°C möglich war. Als Beispiel für solche Messungen sei Tab. 5 gegeben.

Tabelle 5

Wartezeit Minuten	°C	Nr. 193, $^3/_4$ NaF Sk.-T.	v. H.
0	18	14,9	100
15	17,5	12,6	84,5
15	32	6,4	43
15	38	5,6	37,5
15	45	3,4	23
30	17	10,9	73

Sehr bemerkenswert ist die *außerordentlich rasche Abnahme mit der Temperatur*, die die Leitfähigkeitszunahme bei weitem übersteigt.[1]) Die bei der Druckzerstörung gelockerten Elektronen sind eben nicht mit den gewöhnlichen, fest gebundenen zu vergleichen; ihr Temperaturverhalten entspricht viel mehr dem Verhalten der bei der Bandenerregung abgetrennten und aufgespeicherten Elektronen.

51. Die Phosphore mit geringerem NaF-Gehalt scheinen eine etwas größere Leitfähigkeit und Temperaturempfindlichkeit zu haben; auch sonst ist die geringere Leitfähigkeit der fluoridhaltigen Phosphore bekannt. In welchem Maße diese Unterschiede sich auswirken, läßt sich nicht angeben, da die an der Bruchstelle auftretenden Temperaturunterschiede nicht meßbar sind. Sie könnten aber die oben angewandten erheblich überschreiten, so daß dann überhaupt nur ein kleiner Teil der gelockerten Elektronen der Messung zugänglich wäre.

Wenn man annimmt, daß die hauptsächlich störenden Temperaturerhöhungen an den Bruchstellen der Sulfidteilchen auftreten, ist es bei der schlechten Wärmeleitung des CaS verständlich, daß eine *Kühlung der Feile* beim Verreiben auf — 20° C keinen Einfluß auf die Verhältniszahlen hatte. Die größere Anfangswirkung bei Druckzerstörung auf der Feile statt in der Reibschale (21), ist dann wohl auch nicht auf die Wärmeableitung durch das Metall zurückzuführen, sondern

---

1) Vgl. hierzu die Angaben bei E. Rupp, Ann. d. Phys. 70. S. 393. 1923.

darauf, daß an der Feile ein einfaches Reiben des harten Phosphorkuchens genügt.

52. Der eine mit KBr hergestellte Phosphor ergab eine kleinere, die *Phosphore mit NaCl-Zusatz* eine bis zu 30 v. H. größere Anfangswirkung als die mit $1^1/_2$ NaF als Zusatz, ohne deutliche Abhängigkeit von der NaCl-Menge, wenn diese von 0,05 g/g auf 0,02 g/g herabgesetzt wurde. Einer einwandfreien Deutung steht hier die Bevorzugung der kürzeren Zentrendauern entgegen. Macht man die Annahme, daß kleine Zentren zur Anfangswirkung nicht mehr beitragen als große, so folgt aus den Beobachtungen, daß in Phosphoren mit NaCl-Zusatz sogar mehr Zentrenmoleküle ausgebildet sind als mit $1^1/_2$ NaF; dies gilt in erhöhtem Maße, wenn der Beitrag der kleineren Zentren geringer ist. Aus diesen Versuchen kann also — unter dem Vorbehalt, daß die obige, experimentell noch nicht geprüfte Annahme zutrifft — geschlossen werden, daß der Lichtsummenfehlbetrag bei Phosphoren mit NaCl- statt NaF-Zusatz (32) nicht auf verminderte Zentrenmolekülausbildung zurückzuführen ist. Wird immer alles verfügbare Material verarbeitet, so ist die Erhöhung der Zentrenmolekülzahl bei Verkleinerung des einzelnen verständlich.

53. Die Anfangswirkung machte sich meist $1^1/_2$ Minuten lang bemerkbar; durch Ablesung alle $^1/_4$ Minute konnten auch Zwischenwerte erhalten werden. Dabei zeigte es sich, daß die *„Abklingung“ der Wirkung*, d. h. die Loslösung der gelockerten Elektronen, bei geringerem NaF-Gehalt schneller erfolgt als bei $1^1/_2$ NaF; desgleichen bei KBr- und NaCl-Zusatz. Da vielfach abschnittsweise gemessen wurde, dürften Leitfähigkeitsunterschiede hierbei keine Rolle gespielt haben.

e) CaO–CaS-Mischphosphore

54. Bisher, in den Abschnitten 24—53, war nur von Phosphoren aus dem gewöhnlichen, nach Lenard und Klatt hergestellten Sulfid die Rede. Im folgenden soll über die bei *Änderung des Grundmaterials* gemachten Beobachtungen berichtet werden; zunächst seien die Sulfid-Oxyd-Mischphosphore, dann Nursulfat- und Nursulfidphosphore betrachtet. Über die Bezeichnungen vgl. 2 und 3.

55. *Mit absichtlich zugegebenem CaO-Gehalt nimmt die Lichtsumme etwa proportional ab.* (Metallgehalt: 0,005 n).

Tabelle 6

Phosphor Nr.	160	161	162	163	164	165[1]
v. H. CaO	0	15	30	45	45	40 $CaSO_4$
Lichtsumme	105,5	80,5	57,5	51	43	106

Die Phosphore 160—163 waren mit $1^1/_2$ NaF, 164 mit 2,2 NaF hergestellt; die Abnahme der Lichtsumme ist durch erhöhten NaF-Gehalt nicht auszugleichen, auch z. B. durch 5 NaF nicht; sie ist also nicht auf die mit zunehmendem CaO-Gehalt verschlechterte Sinterung zurückzuführen, denn bei dem zuletzt erwähnten, hohen NaF-Gehalt wurde, obgleich die Hälfte des Grundmaterials aus Oxyd bestand, große Härte und starke Sinterung erzielt. Es wird offenbar Metall zur Bildung von Oxydzentren verbraucht. Diese tragen bei der gewöhnlich angewandten Erregungsart, bei der nur Glasultraviolett noch mitwirken kann, gar nicht zu der gemessenen Lichtsumme bei. Ein reiner CaO-Phosphor mit NaF ergab weniger als 1 v. H. der zu gleichem Metallgehalt (0,05 n) gehörenden CaS-Lichtsumme. Es entspricht dies der bekannten, hauptsächlich im kurzwelligen Ultraviolett liegenden Erregungsverteilung der Oxydphosphore.[2]

56. Sehr bemerkenswert ist es, daß *bei diesen Mischphosphoren die Temperaturlage der restlichen Lichtsumme stark erhöht ist.* Man könnte daran denken, daß durch Aufnahme des CaO in das Zentrum dessen Energieisolation verändert wird. Vielleicht aber ist hier ein weiteres Beispiel gefunden für die Beobachtung von Hrn. Tomaschek, daß Phosphore von geringem Metallgehalt *bei geringer Oxydbeimengung die Emission der Oxyde, aber die Aufspeicherungseigenschaften der Sulfide* zeigen. (Hr. Tomaschek fand dies bei 0,000006 g Sm auf 1 g Grundmaterial[3]); 0,005 n-Bi-Phosphore enthalten 0,0000012 g Metall). Die violette CaOBi- und CaS Bi-Bande sind nicht ohne weiteres unterscheidbar; die Temperaturlage allein darf man auch bei gleichem Metallgehalt nicht als Kennzeichen für Oxyd- oder Sulfidemission verwenden, denn sie

---

[1] Vgl. 57.

[2] Besonders untersucht von F. Schmidt, Ann. d. Phys. **63.** S. 264. 1920.

[3] R. Tomaschek, Ann. d. Phys. **75.** S. 129. 1924.

kann durch Beeinflussung der Zentrengröße oder der Energieisolation sehr wohl geändert werden (z. B. durch NaCl-Zusatz 27). Da aber Vermehrung des CaO-Gehaltes keine weitere Änderung der schon durch die kleinste angewandte Menge erhöhten Temperaturlage ergab, dürfte tatsächlich die Oxydbande ausgesandt werden, erregt durch die genügend langwelligen *d*-Stellen des Sulfides. Der Lichtsummenfehlbetrag ist auf die Ausbildung von Zentren zurückzuführen, bei denen Emission *und* Erregung durch das Oxyd bedingt sind.

f) $CaSO_4$-Gehalt; Nursulfidphosphore

57. In dem gewöhnlichen „Sulfid" ist $CaSO_4$ in sehr erheblicher Menge enthalten. Um dessen Einfluß festzustellen, untersuchten bereits die Herren **Lenard** und **Klatt**[1]) durch okulare Beobachtung und später **Lenard** und **Hausser**[2]) durch Lichtsummenmessungen Phosphore mit bis auf 100 v. H. gesteigerten $CaSO_4$-Gehalt. Die dabei erzielten Ergebnisse konnten in vollem Umfange wieder erhalten werden: *bestehen 40 v. H. des Grundmaterials aus absichtlich zugegebenem* $CaSO_4$, *so wird dadurch die Lichtsumme kaum vermindert.* Die Abnahme betrug in drei Fällen 0 (Phosphor 165, Tab. 6), 15, 3 v. H.; bei den Versuchen der Herren **Lenard** und **Hausser** bei 60 v. H. absichtlich zugegebenem $CaSO_4$ 8 v. H.[2]) *Reines* $CaSO_4$ *ergibt die Lichtsumme 0*[2]); bei der gewöhnlich angewandten Meßweise war sie kleiner als 3 v. Tausend der für das Sulfid gleichen Metallgehaltes zu erwartenden. Dabei waren die $CaSO_4$-Phosphore sehr schön gesintert und rein weiß. Erwähnt sei, daß sich sogar $CaSO_4$-Zugabe als günstig erwies, um gelegentlich auftretende Unregelmäßigkeiten zu vermeiden. Die Zentrenverteilung wird durch $CaSO_4$ nicht beeinflußt.

58. Wie schon lange bekannt ist, und besonders aus neueren Untersuchungen von Hrn. **Tomaschek**[3]) hervorgeht, ist *in reinem* $CaSO_4$ sehr wohl Zentrenausbildung möglich. Ein neu hergestellter 0,05 n-$CaSO_4$-Bi-Phosphor (Na_2SO_4 + 1 NaF) leuchtete mit Kathodenstrahlen hell rotgelb auf (Spektral: 610—585 $\mu\mu$; 560—460 $\mu\mu$). Das Nachleuchten war schwach, grünblau, rot nicht erkennbar; auch bei Erregung

---

[1]) **P. Lenard** u. **V. Klatt**, Ann. d. Phys. 15. S. 654. 1904.

[2]) **P. Lenard** u. **W. Hausser**, Heidelb. Akad. A. 19. S. 22. 1913.

[3]) **R. Tomaschek**, Ann. d. Phys. 84. S. 362. 1927.

mit offener Quecksilberlampe konnte bei der Temperatur der flüssigen Luft eine freilich sehr geringe Aufspeicherung erzielt werden.

59. Eine Ergänzung der besprochenen Versuche mit gesteigertem Sulfatgehalt bildet die Untersuchung der *Nursulfidphosphore.* Dabei ergab sich eine neue, über die bisherigen Beobachtungen hinausreichende Erfahrung; denn *die Lichtsumme der Nursulfidphosphore ist zwar gegenüber den gewöhnlichen nicht wesentlich verschieden, sie wird aber schon ohne jeden Zusatz erreicht.* Die voll durchstrahlbare Dicke in Milligramm erscheint nach Messungen an dünnen Schichten etwas verkleinert gegenüber gewöhnlichem Sulfid, woraus sich dann doch eine geringe Lichtsummenvergrößerung ergeben würde. Die Sinterung ist sehr gering; ein mit 3 NaF hergestellter Phosphor ergab nur dasselbe spezifische Gewicht wie ein gewöhnlicher mit Na_2SO_4; einer ohne Zusätze nur etwa die Hälfte. Dementsprechend ist auch die Druckzerstörung gering. Bei Kathodenstrahlerregung zeigten sich wieder die drei Banden.

Schließlich ist noch eine Eigentümlichkeit der Nursulfidphosphore hervorzuheben: sie zeigen eine nach kürzeren Dauern verschobene Zentrenverteilung. Dies entspricht der von Hrn. Tomaschek ausgesprochenen Vermutung, daß einheitliches Grundmaterial Zentren geringerer Größe liefern würde.[1])

D. Die Hauptergebnisse und ihre Deutung

a) Die Hauptergebnisse

60. Die grundlegenden Ergebnisse wurden schon angeführt:

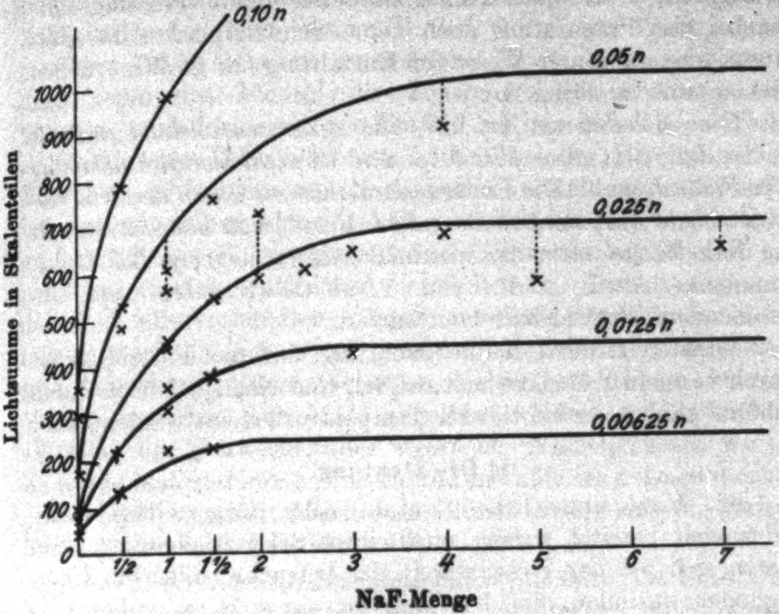
1. Das Fluorid ergibt bei gewöhnlichem Sulfid gegenüber allen anderen versuchten Zusätzen eine starke Vermehrung der Lichtsumme (25).
2. Dabei bleiben die Zentrendauern unverändert (27).
3. Nursulfidphosphore entwickeln schon ohne Zusätze die volle Lichtsumme (59).

61. Einen Überblick über die Lichtsummen bei abgeändertem Metall- und NaF-Gehalt geben die Kurven 7 und 8. Sie zeigen:

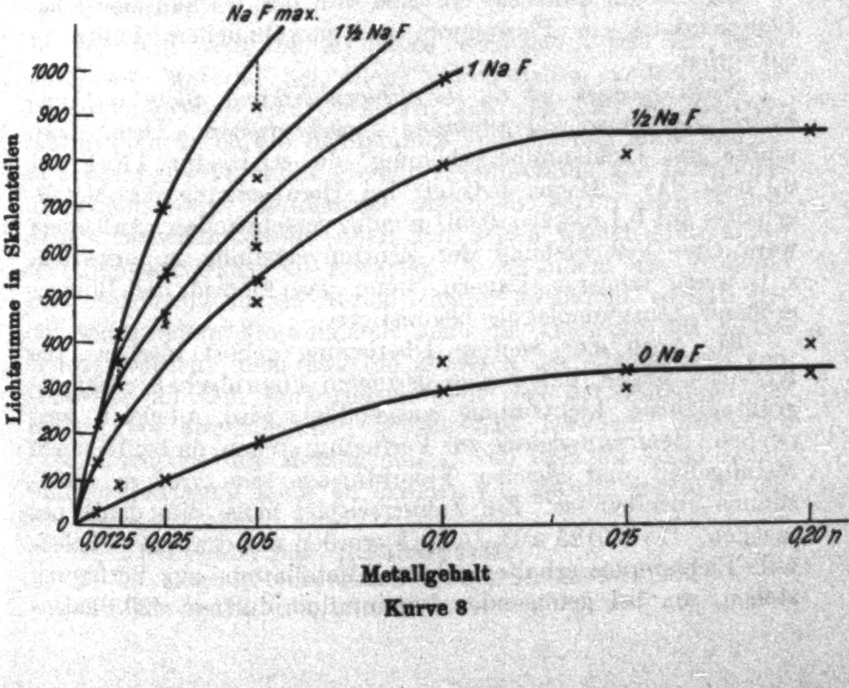
Die zur Erzielung der höchsten Lichtsumme nötige Fluoridmenge nimmt ab mit abnehmendem Metallgehalt. Dadurch ist

---

1) **R. Tomaschek**, a. a. O., S. 350.



Kurve 7



Kurve 8

es möglich, z. B. 0,006 n-Phosphore bei einem Fluoridgehalt, der bei der Präparation noch keine Schwierigkeiten bereitet, in gut wiederholbarer Weise zur Entfaltung der größtmöglichen Lichtsumme zu bringen.

Die Metallmenge, bei der alle d-Zentrenmoleküle mit Bi besetzt sind, liegt etwas über 0,1 n und ist nicht merklich abhängig vom Fluoridgehalt. Die Lichtsummenerhöhung durch den Fluoridzusatz bleibt auch bei abnehmendem Metallgehalt bestehen, soweit die NaF-Menge unter der maximal nötigen liegt; ja das Lichtsummenverhältnis z. B. von 1 NaF/0 NaF steigt bei abnehmendem Metallgehalt deutlich an.

Wichtig ist auch die Beobachtung, daß das Fluorid weder durch vermehrte Zugabe von Na_2SO_4 und $Na_2B_4O_7$, noch durch erhöhte Glühdauer bei tieferer Temperatur ersetzt werden kann.

b) Die Deutung

62. Eine einheitliche Deutung aller dargestellten Beobachtungen bereitet zurzeit noch einige Schwierigkeiten. Doch lassen sich bei der Vielseitigkeit der Versuche immerhin Überlegungen anstellen, die den Weg für ein späteres volles Verständnis der Erscheinungen ebnen können.

63. Es gilt zunächst ein Bild von der *Wirkungsweise des Fluoridzusatzes* in Phosphoren aus gewöhnlichem Sulfid zu entwerfen.

Nicht möglich ist es, die Fluoridwirkung allein auf vermehrte Zentrenmolekülausbildung zurückzuführen. Denn dann müßte die Lichtsummenerhöhung, die z. B. für 1 NaF bei 0,1 n-Bi das 3,2fache beträgt, bei Herabsetzung des Metallgehaltes auf 0,1 n/3,2 = 0,031 n ganz verschwinden. Außerdem wäre eine Verschiebung der Zentrenverteilung zu erwarten, z. B. nach längeren Dauern, wenn das Fluorid die Bildung größerer Zentrenmoleküle begünstigte.

64. Noch eine weitere Überlegung gehört hierher. Die Kurven 7 zeigen, daß bei zu geringem Fluoridgehalt nicht die größtmögliche Lichtsumme ausgebildet wird, obgleich ausreichend Zentrenmoleküle zur Verfügung stehen, da bei höherem Metallgehalt und gleicher Fluoridmenge eine größere Lichtsumme erzielbar ist. Ein Zahlenbeispiel möge dies deutlicher machen. Bei 0,0125 n-Bi $^1/_2$ NaF wurden nur etwa 240 Skalenteile Lichtsumme erhalten, obwohl Metallatome zur Verfügung stehen, um bei genügender Natriumfluoridmenge 420 Skalen-

teile aufzuspeichern, und obgleich Zentrenmoleküle in genügender Zahl vorhanden sind, um z. B. bei 0,1 n eine Lichtsumme von über 700 Skalenteilen zu erzielen. Es ist also zu schließen: auch wenn das Fluorid die Zentrenmolekülausbildung begünstigt, muß doch noch *ein Einfluß auf das Metallatom selbst*, z. B. auf seine Diffusionsbeweglichkeit bei der Bereitung des Phosphors, hinzukommen. Nach dieser Vorstellung müßte sich bei ungenügendem Fluoridgehalt ein vielfach außerordentlich großer Teil des Bi unverarbeitet im Phosphor befinden, d. h. nicht zur Zentrenausbildung verwandt sein. Diese Annahme, daß nicht alle vorhandenen Zentrenmoleküle mit Schwermetall besetzt werden, auch wenn genügend Metallatome zugegeben sind, läßt sich in keiner Weise begründen. Auch kann hier ein Versuch von Hrn. Scheifele angeführt werden, der die leichte Diffusion des Schwermetalles selbst bei Na_2SO_4-Zusatz zeigt: Es wurde Material mit 0,25 n-Cu und metallfreies nebeneinander geschichtet präpariert; nach dem Glühen erwies sich die ganze Masse als einheitlich leuchtend.[1]

65. *Änderungen der Energieisolation* sind durch die Konstanz der Zentrenverteilung ausgeschlossen; desgleichen Änderungen der Abtrennungsarbeiten[2], die sich in derselben Weise auswirken würden.

66. Will man die *Annahme* versuchen, daß das ganze verfügbare Material bei allen NaF-Gehalten vollständig zu Molekülkomplexen verarbeitet sei, daß sich aber die Zentrenzahl in dem durch die Lichtsumme angegebenen Maße ändere, so bereitet die Vorstellung einer Beeinflussung der Diffusionsbeweglichkeit des Metallatoms wieder die schon oben besprochenen Schwierigkeiten. Auch hier wären wieder Änderungen der Temperaturlage zu erwarten, z. B. indem die größeren Zentrenmoleküle die Bi-Atome leichter festhalten, so daß erst mit wachsendem Fluoridgehalt auch die kleineren mit Metall besetzt würden; denn daß die größeren die Metallatome vorzugsweise an sich heranziehen, geht aus der Zunahme der Dauern bei abnehmendem Metallgehalt hervor.[3] Auch die Unabhängigkeit des Metallgehaltes, von dem an keine Lichtsummensteigerung mehr zu erzielen ist, spricht gegen die er-

---

[1] A. Scheifele, Diss., Heidelberg 1924.

[2] Vgl. hierzu H. Moser, Ann. d. Phys. 85. S. 687. 1928.

[3] Zitate bei 36.

örterte Vorstellung; denn es müßte doch durch Zugabe weiterer Metallmengen gelingen, auch bei Na_2SO_4-Zusatz schließlich alle Zentrenmoleküle zu besetzen.

67. Sehr viel einfacher erscheint eine Vorstellung, die hier als Hypothese neu aufgestellt werden soll. *Das ganze Material ist bei allen NaF-Gehalten zu Zentren verarbeitet; der Zusatz bewirkt eine Änderung der abtrennbaren Elektronenzahl* durch Beeinflussung der Kraftfelder des Metallatoms. Da Nursulfidphosphore bereits ohne Fluorid die volle Lichtsumme ergeben, übt offenbar das $CaSO_4$ einen störenden Einfluß aus, der sich durch das Fluorid beseitigen läßt. Die Behinderung der Elektronenabtrennung durch das Sulfat erfordert nur einen gewissen, noch unbekannten Gehalt; weitere Zugaben schaden dann nicht mehr.

Die Unveränderlichkeit der Temperaturlage und des Metallgehaltes, bei dem alle vorhandenen Zentrenmoleküle besetzt sind, ist jetzt selbstverständlich. Da die zur Ausbildung der größtmöglichen Lichtsumme nötige Fluoridmenge abnimmt für kleinere Metallgehalte, werden offenbar zunächst vorwiegend die schon ausreichend mit Fluorid versehenen bzw. dadurch beeinflußten Zentrenmoleküle mit Metall besetzt.

Die hier entwickelte Hypothese befindet sich in gewisser Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Hrn. Tomaschek, wonach die Beschaffenheit des Grundmaterials den Aufspeicherungsvorgang beeinflußt.[1]

68. *Die Frage nach der absoluten Energieaufspeicherung* bei maximaler Erregung behält unverändert ihren Sinn, wenn man sie nur auf Phosphore mit genügendem Fluoridzusatz bzw. auf Nursulfidphosphore bezieht. An CaSBiα hatten die Herren Lenard und Hausser die von *einem* Bi-Atom maximal abtrennbare Elektronenzahl zu etwa 4 bestimmt (1). Es wäre möglich, daß der damals angewandte Fluoridgehalt nicht ganz genügte. Doch bleibt das wesentliche Ergebnis jener Untersuchung, daß die Elektronenzahl, die für ein einzelnes Bi-Atom aufgespeichert wird, sehr gering ist, unverändert bestehen; es ist auch aus ganz andersartigen Messungen, nämlich durch Verfolgung des Abklingungsverlaufes, schon eingehend begründet.[2]

Überhaupt dürften auch weiterhin für die meisten Untersuchungen die CaS–$CaSO_4$-Phosphore vorzuziehen sein, wobei — je nach der gestellten Aufgabe — auf genügenden Fluoridgehalt zu achten wäre. Denn die Nursulfidphosphore ohne Zusätze besitzen zwar mehrere Vorzüge: die chemische Einheitlichkeit, die geringe Druckzerstörung und die Herstellung aus dem $CaCO_3$ in *einem* Glühverfahren; dieses ist aber erheblich umständlicher, und die Phosphore sind gegen die bei Messungen nie vermeidbaren atmosphärischen Einflüsse empfindlicher.

---

[1] R. Tomaschek, Ann. d. Phys. **84**. S. 1064. 1927.

[2] P. Lenard u. W. Hausser, Heidelb. Akad. A. **12**. S. 5ff. 1912.

69. Bei Zusätzen, die die Zentrenverteilung erheblich ändern, also von den bisher genauer untersuchten besonders bei *NaCl*, ist auch eine Änderung der Zentrenmolekülgröße und -zahl anzunehmen (oder der Energieisolation). Doch dürfte nach der eben entwickelten Vorstellung die Fluoridwirkung, die auch hier trotz der jedenfalls erheblich stärkeren Metallverdampfung vorhanden ist (32), wieder auf Änderung der abgetrennten Elektronenzahl zurückzuführen sein; denn in Anbetracht der sehr starken Sinterung der mit NaCl hergestellten Phosphore kann die Zentrenmolekülzahl nicht so weit vermindert sein, daß bei 0,005 n-Bi schon volle Besetzung mit Metall erreicht ist. Dies geht auch aus der höheren Lichtsumme bei größerem Metallgehalt hervor. Die lichtelektrischen Messungen deuten sogar an, daß mit der Verkleinerung der Zentren eine Vermehrung ihrer Zahl in diesem Falle verbunden ist (52). Doch sei hervorgehoben, daß die NaCl-Phosphore außer in bezug auf die Metallverdampfung in den in Abschnitt 30—40 behandelten Fragen noch nicht untersucht wurden.

70. Die mit NaCl als Zusatz präparierten Phosphore ergaben etwa dieselbe Lichtsumme wie die mit Na_2SO_4, obgleich doch nach 32 bei ihnen bei dem Glühen ein erheblich größerer Bi-Verlust durch Verdampfen eintritt. *Es übt also das NaCl eine dem NaF entsprechende Wirkung aus, aber in geringerem Maße. Ganz oder fast ganz ist sie verschwunden bei KBr-Zusatz,* soweit Phosphor Nr. 198 mit seiner gegen Na_2SO_4 durch Verdampfung stark verminderten Lichtsumme erkennen läßt (Tab. 2 und Abschnitt 32).

c) Der chemische Aufbau der Zentrenmoleküle

71. Aus der Einflußlosigkeit des Sulfatgehaltes auf die Emissions- und Absorptionseigenschaften der Sulfidphosphore ergab sich anfangs als nächstliegende, einfachste Vorstellung vom chemischen Aufbau der Zentrenmoleküle, daß diese rein

aus CaS gebildet seien; doch wurde gleich zu Beginn der quantitativen Untersuchung reiner Phosphore auch eine Einlagerung des Zusatzes in das Zentrum hinzugenommen.[1]) Eine Reihe neuerer Erfahrungen weist darauf hin, daß *möglicherweise alle Bestandteile des Grundmateriales im Zentrenmolekül* vertreten sind: der Einfluß von Oxydgehalt auf die Samariumemission wurde schon angeführt (56). Daraus hat Hr. Tomaschek den Schluß gezogen, daß die bei den gewählten Herstellungsbedingungen beständigste Verbindung des wirksamen Schwermetalles für die Emission maßgebend ist.[2]) Die besprochene Einflußlosigkeit des $CaSO_4$ auch bei Bi ließe sich demnach auf die größere Unbeständigkeit des $Bi_2(SO_4)_3$ (zersetzlich bei etwa 400° C)[3]) zurückführen, während der Beständigkeitsunterschied zwischen Bi_2O_3 und Bi_2S_3[3]) für die in Abschnitt 56 erörterte Erscheinung in Betracht käme. In diesem Zusammenhang sei auch auf die große Beständigkeit des BiF_3[3]) hingewiesen.

Ferner können in Zinksulfidphosphoren Teile des Zentrums durch Moleküle anderer Art ersetzt werden, wie Hr. Lenard aus der Verfolgung der Schwärzungseigenschaften schloß[4]); auch KCl kann man in dieselben einführen.[5]) Schließlich zeigen nach Untersuchungen von Hrn. Tomaschek die Spektren des Sm in CaS-SrS, also in Phosphoren mit gemischtem Grundmetallatom, Eigentümlichkeiten, die auf das Vorkommen beider Sulfide in den Zentren hinweisen.[6])

72. Dementsprechend ließe sich die störende Wirkung des Sulfates auf Einlagerung in das Zentrenmolekül zurückführen, die günstige des Fluorides auf Verdrängung des $CaSO_4$ aus der Nähe des Schwermetalles. Es ist dabei auch zu bedenken, daß gute Sinterung und hohe Lichtsumme durchaus nicht immer zusammengehen, wie die mit NaCl-Zusatz hergestellten Phosphore mit ihrer sehr guten Sinterung zeigen. Trotzdem muß in Betracht gezogen werden, daß Sulfat und Zusatz vielleicht

---

[1]) P. Lenard u. V. Klatt, Ann. d. Phys. **15**. S. 647. 1904.

[2]) R. Tomaschek, Ann. d. Phys. **84**. S. 1066. 1927.

[3]) Gmelin, Handb. d. anorg. Chem. 8. Aufl. 1927. Nr. 19.

[4]) P. Lenard, Ann. d. Phys. **68**. S. 570. 1922.

[5]) A. Schleede, Zeitschr. f. phys. Chem. **106**. S. 386. 1923.

[6]) R. u. H. Tomaschek, Ann. d. Phys. **84**. S. 1067 ff. 1927; vgl. auch M. Travniček, Ann. d. Phys. **84**. S. 823. 1927 u. E. Rumpf, Ann. d. Phys. **84**. S. 313. 1927.

nur die Struktur des Zentrums beeinflussen, ohne selbst in den Komplex eingebaut zu sein. Beide Möglichkeiten lassen sich auf Grund der bisher vorliegenden Messungen noch nicht gegeneinander abwägen; vielleicht könnten hier Untersuchungen mit Hochfrequenzstrahlen weiterführen.

73. Die Arbeiten über die *absoluten Wellenlängen der d-Erregungsstellen*[1]) können zur Beurteilung der Frage, ob sich bei der Zentrenmolekülbildung das CaS vom „Füllmaterial" sondert, nicht herangezogen werden. Daß sich aus der gemessenen Wellenlänge und der der Beobachtung allein zugänglichen mittleren Dielektrizitätskonstanten des ganzen Phosphors einfache Gesetzmäßigkeiten herleiten ließen, zeigt an, daß die Kraftfelder der Resonanzelektronen im allgemeinen über das Zentrum hinausreichen, und zwar weiter als die unmittelbar meßbaren lichtabsorbierenden Querschnitte[2]) angeben. Diese stören sich nämlich stark, werden also mit wachsender Zentrenzahl kleiner; die Beschaffenheit der Umgebung der Resonanzelektronen bleibt aber möglicherweise bis zu einer gewissen Grenze im Mittel die gleiche, auch wenn der Bereich der Kraftfelder, der die lichtabsorbierenden Querschnitte bestimmt, verkleinert wird. Dadurch wäre die Lage der *d*-Stellen weniger stark von der Entfernung der Zentren abhängig.

74. Für die größten Zentren *verschieben sich die d-Stellen* nach kürzeren Wellenlängen, einer Verkleinerung der Dielektrizitätskonstanten entsprechend.[3]) Hierin kommen offenbar die Besonderheiten des Zentrenmolekülbaues zur Geltung[3]), da hier größere Teile der Kraftfelder im Zentrum liegen. Diese Beobachtung bleibt auch bei der Annahme einer von der Umgebung nicht wesentlich verschiedenen chemischen Beschaffenheit des Zentrenmoleküles verständlich, da die in der Umgebung des Metallatomes sicher vorhandenen Strukturverschiedenheiten die Dielektrizitätskonstante beeinflussen können.

75. Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß die Gesamtheit der vorgebrachten Erfahrungen sich in Zusammenhang bringen läßt mit den Beobachtungen an *Zinksulfidphosphoren*[4]),

---

1) Vgl. die vollständige Zusammenstellung Handb. Kap. V.

2) Für CaSBi α gemessen: P. Lenard, Heidelb. Akad. A. 18. S. 43. 1914; Zentrengrößen siehe: P. Lenard, Heidelb. Akad. A. 11. S. 13. 1918.

3) Zusammenstellung Handb. S. 80ff.

4) Bezüglich der Originalliteratur sei auf die Zitate im Handb., S. 383ff., verwiesen.

bei denen es sich um Nursulfidphosphore handelt. CaF_2 wird nach okularer Beobachtung als gut wirksamer Zusatz angegeben, kann aber durch unmittelbare Sinterung ersetzt werden; die gute Wirksamkeit der Chloride führt Hr. Tomaschek auf Besonderheiten zurück, die in der Eigenart des Herstellungsverfahrens begründet sind. Wie im CaS (gewöhnlichen) begünstigt der Chloridzusatz die kurzdauernden Zentren. Besonders bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang die nur schlechte Wirkung der Sulfate (und sonstigen sauerstoffhaltigen Salze). „Der Gegensatz zu den bei den Erdalkalisulfiden gemachten Erfahrungen"[1]) verschwindet bei Hinzunahme der hier veröffentlichten Beobachtungen: Bei den Phosphoren aus gewöhnlichem Sulfid wirkt Sulfatzusatz wegen seiner Eigenschaft als Schmelzmittel bis zu einem gewissen Grade günstig; die schon im Grundmaterial enthaltene $CaSO_4$-Menge übersteigt bereits die zur Störung nötige. Anders beim ZnS: Hier kann das Sulfat seinen lichtsummenvermindernden Einfluß noch geltend machen und dadurch als Zusatz besonders ungünstige Ergebnisse liefern.

Bemerkenswert ist, daß bei der Ausbildung der Schwärzungsfähigkeit in ZnS die Zusätze in derselben Weise sich gruppieren wie bei der Beeinflussung der Zentrendauernverteilung[2]) in Ca-Sulfid. Unwirksam sind die Fluoride, Sulfate, Phosphate und Borate, die nach 27 keine wesentliche gegenseitige Verschiebung der Dauern zeigen; dagegen geben die Chloride, Bromide (und Jodide) in ZnS Schwärzungsfähigkeit, in Calciumsulfid Verkleinerung der Zentrendauern.

E. Zusammenfassung

76. Die *Hauptergebnisse* der vorliegenden Arbeit sind:

1. An CaSCuα, CaSMnα und besonders eingehend an CaSBiα wird gezeigt, daß bei den Calciumsulfidphosphoren der gewöhnlichen Herstellungsart Fluoridzusatz zur Erzielung der bei bestimmtem Metallgehalt größtmöglichen Lichtsumme erforderlich ist (24—29; 60—61).

---

[1]) Handb. S. 383.

[2]) Handb. S. 653.

2. Die Verteilung der Zentrendauern wird durch Fluoridzugabe gegenüber den Zusätzen Na_2SO_4, $Na_2B_4O_7$ nicht verändert (27).

3. Die maximal nötige Fluoridmenge nimmt ab mit abnehmendem Metallgehalt (60—61).

4. Verschiedene Nebenumstände, wie Metallverdampfung, Ausbildung anderer Zentrenarten, volldurchstrahlbare Schichtdicke, werden nicht beeinflußt (30—40).

5. Es wurden Nursulfidphosphore hergestellt, d. h. solche, deren Grundmaterial nur aus CaS besteht, und an ihnen zum ersten Male Lichtsummen gemessen. Sie zeigen ohne Zusätze schon die höchstmögliche Lichtsumme, die sich gleich der in gewöhnlichem Sulfid mit genügend Fluorid erzielbaren erweist (9, 59).

6. Aus der erhöhten lichtelektrischen Anfangswirkung an druckzerstörten, noch nicht belichteten Phosphoren wird versucht, auf die bei verschiedenen Zusätzen ausgebildeten Zentrenmolekülzahlen zu schließen. Die zurzeit noch nicht überwundenen Schwierigkeiten dieses neuen Verfahrens werden erörtert (19—23; 48—53).

7. Phosphore mit NaCl-Zusatz verhalten sich in mancher Hinsicht abweichend (32, 52, 69, 70).

8. CaO im Grundmaterial bewirkt etwa proportionale Abnahme der durch Glasultraviolett noch erregbaren Lichtsumme unter Erhöhung der Zentrendauern (54—56).

77. Zur *Deutung* der Fluoridwirkung genügt nicht die Annahme, daß die bereitgestellte Zentrenmolekülzahl erhöht sei (63); es muß eine Wirkung auf das Schwermetallatom hinzukommen (64). Mit den aufgefundenen Tatsachen scheint die neu entwickelte Vorstellung am besten übereinzustimmen, daß — abgesehen von NaCl — durch das Fluorid nicht die Zentrenmolekühlzahl verändert wird, sondern die Zahl der von jedem Metallatom abtrennbaren Elektronen (67). Da Nursulfidphosphore schon ohne Fluorid die volle Lichtsumme liefern, behindert offenbar das im gewöhnlichen Sulfid enthaltene $CaSO_4$ die Elektronenabtrennung (72); die dazu nötige $CaSO_4$-Menge ist bei dem gewöhnlichen Gehalt schon überschritten, so daß weitere Sulfatzugaben nicht mehr schaden (67, 72). Die Frage nach der absoluten Energieaufspeicherung ist nach

der neuen Hypothese zu beziehen auf Nursulfidphosphore oder Phosphore mit genügendem Fluoridgehalt (68). Ferner werden die Tatsachen zusammengestellt, die nach der bisherigen Kenntnis darauf hinweisen, daß möglicherweise alle Bestandteile des Phosphormateriales auch im Zentrum vertreten sind (71—74).

Die vorliegende Arbeit wurde von Wintersemester 1925/26 bis Wintersemester 1927/28 im Physikalischen und Radiologischen Institut der Universität Heidelberg ausgeführt. Für die Anregung und stete Förderung der Arbeit bin ich Hrn. Geh. Rat Prof. Dr. P. Lenard zu dauerndem Dank verpflichtet. Wertvolle Ratschläge verdanke ich auch Hrn. Prof. Dr. Ferd. Schmidt.

(Eingegangen 2. August 1928)

3. *Über die Auslösung von Sekundärelektronen durch Elektronen von 1—30 Kilovolt;*

von Erich Buchmann

Inhalt. Teil I. Bestimmung des Ionisierungsvermögens: § 1. Einleitung; § 2. Methode der Anordnung; § 3. Vorversuche; §. 4. Versuchsergebnisse. — Teil II. Bestimmung der totalen Sekundärelektronenzahl: § 5. Apparatur; § 6. Geschwindigkeitsmessung der Primärelektronen; § 7. Versuchsergebnisse; § 8. Berechnung der Reichweite; § 9. Zusammenfassung.

Teil I

Bestimmung des Ionisierungsvermögens

§ 1. Einleitung

Bewegt sich ein Elektron mit einer Geschwindigkeit, die oberhalb eines gewissen kritischen Wertes liegt, so wird das Gas ionisiert in der Weise, daß das Elektron aus den durchquerten Gasmolekülen neue Elektronen, die Sekundärelektronen, herausreißt. Dabei kann dem Sekundärelektron eine gewisse kinetische Energie übertragen werden. Ist sie gering, so lagert sich das Elektron bald an ein neutrales Atom an, ist sie groß, so kann das Sekundärelektron erneut ionisierend wirken und Tertiärelektronen auslösen. Im folgenden werden wir daher zwischen primären, sekundären und tertiären Elektronen zu unterscheiden haben.

Diese Aufklärung der Vorgänge, die vorher einfach in Analogie zu Lösungen als Ionisation bezeichnet wurden, verdanken wir Lenard.[1]) Auf Lenards Ergebnis fußend, haben Kossel[2]), Mayer[3]), Hughes und Klein[4]), Compton und van Voorhis[1]), Jesse[2]) und Anslow[3]) für Strahlen bis zu Geschwindigkeiten von 1000 Volt[4]) unsere Kenntnisse wesentlich erweitert.

---

[1]) P. Lenard, Wied. Ann. **56**. S. 255. 1895; Ann. d. Phys. **8**. S. 149. 1902; **12**. S. 449. 1903; **15**. S. 485. 1904 u. a.

[2]) W. Kossel, Ann. d. Phys. **37**. S. 393. 1912.

[3]) F. Mayer, Ann. d. Phys. **45**. S. 1. 1914.

[4]) A. Hughes u. E. Klein, Phys. Rev. **23**. S. 450. 1924.

Dabei wurde in erster Linie die Zahl der auf einer bestimmten Wegstrecke bei bestimmtem Druck erzeugten Elektronen gemessen. Wir bezeichnen mit Lenard[5]) die gesamte Zahl der bei 1 mm Druck auf 1 cm Weg befreiten Elektronen, die „summarische Sekundärstrahlung" mit dem Zeichen *s*. Man könnte *s* auch als „Ionisierungsvermögen" bezeichnen und damit diesem viel, aber unbestimmt gebrauchten Ausdruck eine feste Bedeutung geben. Wir werden auch ihn seiner Kürze wegen gelegentlich in dieser Bedeutung verwenden.

Die im allgemeinen benutzte Anordnung soll zunächst kurz wiedergegeben werden: an einer Kathode, die auf ein bestimmtes negatives Potential gebracht ist, werden bei älteren Arbeiten lichtelektrisch, bei neueren durch Glühen eines Metalldrahtes Elektronen ausgelöst und gegen eine geerdete Kathode beschleunigt. Hier durchfliegen sie einen Kanal und werden durch geeignete Blenden in einen Ionisationsraum geleitet, wo die Messungen vorgenommen werden. Der erste Teil der folgenden Arbeit behandelt die Abhängigkeit der auf dem Zentimeter erzeugten Sekundärelektronenzahl *s* von der Geschwindigkeit der Elektronen in verschiedenen Gasen und Drucken. Der zweite Teil betrifft die totale Sekundärelektronenzahl von Elektronen verschiedener Geschwindigkeit.

Das Ionisierungsvermögen *s* als Funktion der Geschwindigkeit zeigt für alle Gase einen ganz charakteristischen Verlauf. Bei einer bestimmten Geschwindigkeit, der Ionisierungsspannung, setzt es ein, steigt an bis zu einem Maximum und nimmt dann mit wachsender Geschwindigkeit beständig ab. In Luft liegt das Maximum bei 175 Volt, und zwar löst hier ein Primärelektron bei 1 mm Druck und 1 cm Weg 10 Sekundärelektronen aus; das gibt im Mittel bei jeder gaskinetischen Durchquerung 0,42 Elektronen. Immer ist Proportionalität des Ionisierungsvermögens mit dem Druck festgestellt worden. Bei größeren Geschwindigkeiten zeigt sich auch eine klare Abhängigkeit von dem Molekulargewicht des betr. Gases, und zwar ist die Ionisation dem Molekulargewicht direkt proportional.[1]

---

[1] K. T. Compton und C. C. van Voorhis, Phys. Rev. 26. S. 436. 1925.

[2] W. Jesse, Phys. Rev. 26. S. 208. 1925.

[3] A. Anslow, Phys. Rev. 25. S. 484. 1925.

[4] Nach bekannten Formeln ist $\frac{1}{2} m V^2 = e V$, wenn V die Potentialdifferenz ist, die das Elektron durchlaufen hat, e seine Ladung m seine Masse und v die Geschwindigkeit bedeutet. V ist also ein Maß für die Geschwindigkeit, und wir werden sie in der Arbeit immer als solche benutzen.

[5] P. Lenard, Quantitatives über Kathodenstrahlen S. 140. 1925.

Eine einzige Ausnahme von dieser Gesetzmäßigkeit macht der Wasserstoff und seine Verbindungen, dessen Ionisation größer ist, als zu erwarten wäre. Die totale sekundäre Elektronenzahl S, d. h. die Gesamtzahl der von einem Elektron bestimmter Geschwindigkeit auf seiner Bahn ausgelösten Sekundärelektronen in einem Gase, ist kürzlich von **Lehmann**[2]) bestimmt worden. Er findet sie bis zu Geschwindigkeiten von 1000 Volt proportional der Energie des Primärelektrons und in Übereinstimmung mit einer älteren Arbeit von **Johnsen**[3]), daß S mit großer Annäherung 0,022 $(V-p)$ ist, wobei V die Geschwindigkeit des Elektrons und p die Ionisierungsspannung bedeuten.

Die bisher genannten Versuche bezogen sich auf Geschwindigkeiten bis zu 1000 Volt. Für höhere Geschwindigkeiten fehlt es fast ganz an systematischen Messungen, und soweit solche vorhanden sind, geben sie fast ausschließlich nur die Gesamtzahl der auf einer bestimmten Bahnstrecke erzeugten Sekundärelektronen s an. Man kann aus den Messungen von **Wilson**[4]), **Durack**[5]), **Glasson**[6]), **Kulenkampff**[7]) u. a. etwa entnehmen, daß diese Zahl mit wachsender Geschwindigkeit auch bei diesen hohen Geschwindigkeiten abnimmt und bei verschiedenen Gasen proportional dem Mole-

---

1) P. **Lenard**, a. a. O.; W. **Kossel**, a. a. O.

2) J. F. **Lehmann**, Proc. Roy. Soc. **115**. S. 609. 1927.

3) J. B. **Johnson**, Phys. Rev. **10**. S. 609. 1917.

4) W. **Wilson**, Proc. Roy. Soc. A **104**. S. 1. 1923; A **104**. S. 192. 1923.

5) J. E. **Durack**, Phil. Mag. **4**. S. 29. 1902; **5**. S. 550. 1903.

6) J. L. **Glasson**, Phil. Mag. **22**. S. 647. 1911.

7) H. **Kulenkampff**, Ann. d. Phys. **79**. S. 97. 1926.

kulargewicht ist, mit der bekannten Ausnahme des Wasserstoffs. Wilson benutzt die Nebelkammermethode und erzeugt die Elektronen durch Röntgenstrahlen. Er zählt die von einem Elektron erzeugten Ionen auf der photographischen Platte aus und berechnet die Energie des Elektrons aus der Energie des Röntgenstrahls, indem er dabei die Annahme macht, daß dem Elektron die gesamte Energie als kinetische Energie mitgegeben wird. Bei ganz großen Geschwindigkeiten liegen Messungen an β-Strahlen radioaktiver Substanzen vor.[1] Einige zahlenmäßige Angaben für Luft sind in folgender Übersichtstabelle zusammengefaßt:

Tabelle 1

Geschwindigkeit in Volt	Sekundärelektronenzahl in Luft bei 1 cm Weg 1 mm Druck	Reichweite in Zentimeter in Luft bei 1 mm Druck	Totale Sekundärelektronenzahl	Beobachter
V	s	R	S	
16	Ionisierungsspannung			
200	10,0			Kossel
200	9,96			Compton
200	10,0	1,25	4,5	Lehmann
1000	3,3			Kossel
1000		5,0	21,5	Lehmann
4700	2,01			Glasson
12500	0,99			"
25000	0,44			Wilson
21000		760		"
β-Strahlen	0,088			Geiger-Kovarik

Unter 1000 Volt sind die Messungen reichlich. Für 200, 500, 1000 hat Kossel 1911 Zahlen angegeben, Compton und Voorhis messen 1925 mit Abständen in Stufen von 2—10 Volt das ganze Gebiet von 16—320 Volt im einzelnen durch, ohne Unstetigkeiten zu finden. Lehmann bestimmt S und R, und daraus kann s berechnet werden. Als Beispiel für den Grad der Übereinstimmung geben wir Werte aus der Gegend um 200 Volt.

---

[1] H. Geiger u. A. F. Kovarik, Phil. Mag. 22. S. 604. 1911; H. G. J. Moseley, Proc. Roy. Soc. 87. S. 230. 1912; W. Wilson, Proc. Roy. Soc. 85. S. 240. 1911.

Oberhalb 1000 Volt aber ist das Material sehr lückenhaft, und unsere Tab. 1 gibt hier *alle* Werte wieder, die überhaupt bekannt geworden sind. Wegen der großen Wichtigkeit, die gerade dieses Gebiet hat, in das die Härte der von den gebräuchlichsten Röntgenstrahlen erzeugten Elektronen fällt[1]), wurde in der vorliegenden Arbeit unternommen, unsere experimentellen Kenntnisse darüber zu erweitern.

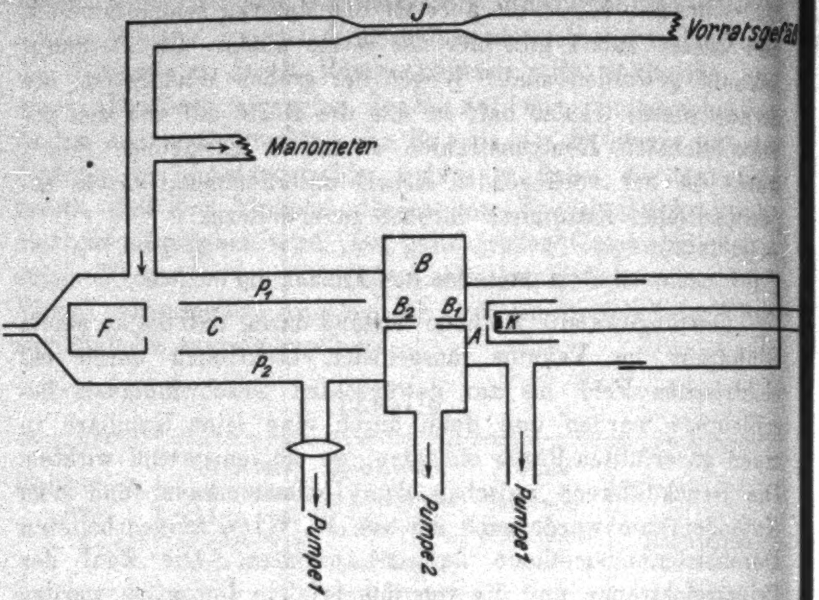
§ 2. Methode der Anordnung

Die angewandte Methode bestand darin, daß die an einem Glühdraht im Vakuum ausgelösten Elektronen durch ein elektrisches Feld bis zur gewünschten Geschwindigkeit beschleunigt wurden und dann durch eine feine Kapillare in einen gaserfüllten Raum eintraten, wo sie ionisierend wirkten. Die Druckdifferenz zwischen dem Ionisationsraum und dem Kathodenraum wurde nach der von W. Wien ausgearbeiteten Durchströmungsmethode aufrecht erhalten. Die Zahl der Primärelektronen und die von ihm erfolgte Ionisation wurden elektrometrisch gemessen. Die Kapazität des Elektrometers und der Elektrometerleitungen wurden durch Vergleich mit einem Harmskondensator bestimmt, dessen Eichtabelle mit einem Normalkondensator geprüft wurde. Das Elektrometer hatte eine Empfindlichkeit von 760 Skalenteilen pro Volt.

Einzelheiten sind aus Fig. 1 zu entnehmen. Darin bedeutet K die Kathode, A die Anode; B_1 und B_2 sind zwei Kanülen, die den Kathodenstrahl ausblenden und ihn in den Ionisationsraum richten. P_1 und P_2 sind zwei Platten, 10 cm lang, 2 cm breit, die sich in 2 cm Abstand gegenüberstehen. F ist ein Faradaykäfig. Die an der Kathode entstehenden Primärelektronen erhalten durch das elektrische Feld zwischen Kathode und Anode ihre Beschleunigung, durchfliegen dann die beiden Blenden B_1 und B_2 und gelangen nach Durchlaufen des zwischen P_1 und P_2 liegenden elektrischen Feldes in den Faradaykäfig F. Zwischen P_1 und P_2 wird der Ionisationsstrom gemessen.

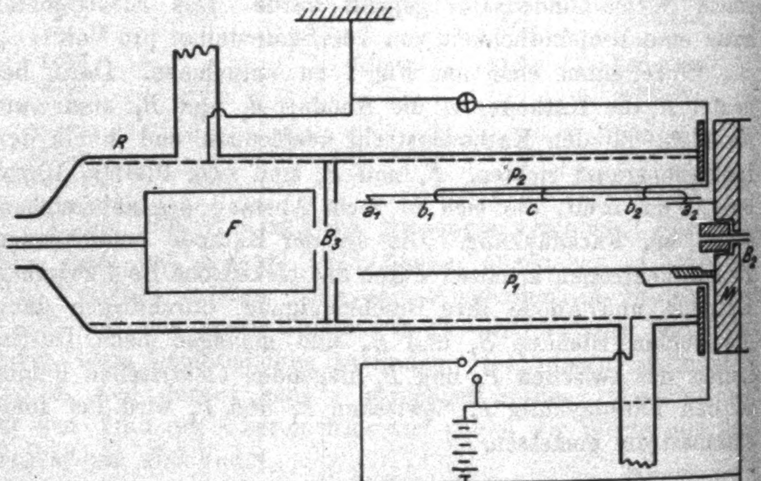
---

[1]) Vgl. insbesondere die Bedeutung dieser Vorgänge für die Frage der Energiemessung von Röntgenstrahlen durch Ionisation: W. Kossel, Ztschr. f. Phys. 19. S. 333. 1923; M. J. Harms, Dissertation Kiel 1926; H. Kulenkampff, a. a. O.


J
Vorratsgefäß
Manometer
B
P_1
B_2
B_1
F
C
A
K
P_2
Pumpe 1
Pumpe 2
Pumpe 1

Apparatur

Fig. 1


R
P_2
a_1
b_1
c
b_2
a_2
F
B_3
B_2
P_1
M

Ionisationskammer

Fig. 2

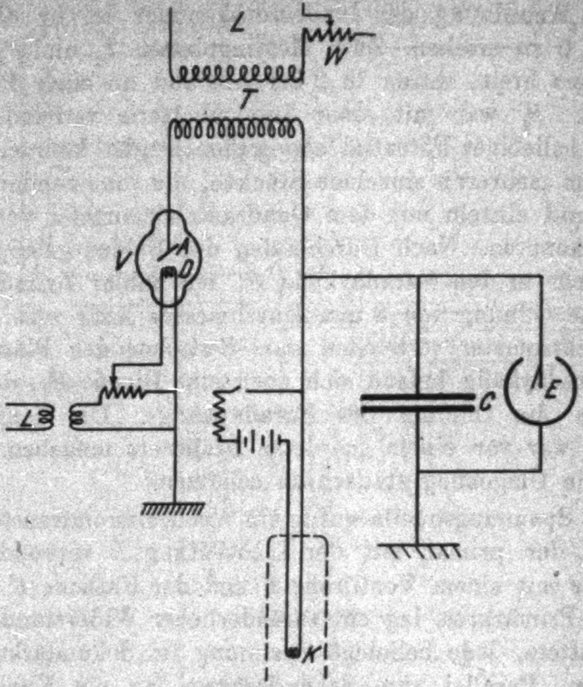
Die Anordnung der Ionisationskammer ist im einzelnen aus Fig. 2 zu ersehen. Zwei Messingplatten P_1 und P_2 10 cm lang, 2 cm breit, waren in 2 cm Abstand an einer Platte M befestigt. P_1 war mit einer Anodenbatterie verbunden, von der ein beliebiges Potential abgegriffen werden konnte. P_2 bestand aus mehreren einzelnen Stücken, die voneinander isoliert waren und einzeln mit dem Quadrantelektrometer verbunden werden konnten. Nach Durchlaufen des Feldes gelangten die Elektronen in den Faradaykäfig F, ein hohler Zylinder, der vorn eine Öffnung von 8 mm Durchmesser hatte und der mit dem Elektrometer verbunden war. Zwischen den Platten und dem Faradaykäfig befand sich noch eine Blende B_3, die enger war, als die Öffnung des Faradaykäfigs. Die Ionisationskammer war von einem geerdeten Drahtnetz umgeben, um sie gegen die Umgebung statisch zu schützen.

Als Spannungsquelle wurde ein Wechselstromtransformator benutzt, der primär mit der Lichtleitung L verbunden war, sekundär mit einem Ventilrohr V und der Kathode K (Fig. 3). In dem Primärkreis lag ein veränderlicher Widerstand W, der es gestattete, jede beliebige Spannung im Sekundärkreis einzustellen. Parallel zum Sekundärkreis lag ein Kondensator C von 1 Mikrofarad, der Spannungsschwankungen an der Kathode ausglich. Bei 5000 Volt war die Schwankung kleiner als 25 Volt, wie sich leicht aus der Halbwertszeit des Abfalls der Spannung der Hochspannungsanlage errechnen ließ. Als Ventilrohr wurde eine Röntgenröhre benutzt, deren Anode A mit der Hochspannung verbunden war, und deren Kathode D durch einen geerdeten 8-Volt-Transformator geheizt wurde.

Die Spannung wurde bis 4000 Volt an einem Elektrometer abgelesen, dessen Nadel bifilar aufgehängt war und das mit einem Braunschen Elektrometer geeicht war, dessen Skala galvanometrisch geprüft war. Durch eine Spiegelablesung konnte die Einstellung der Nadel genau festgestellt werden. Oberhalb 5000 Volt wurde eine Funkenstrecke zwischen zwei Kugeln von 2 cm Durchmesser benutzt. Der jeweilige Wert der Spannungen wurde nach einer Tabelle aus Landolt-Börnstein¹)

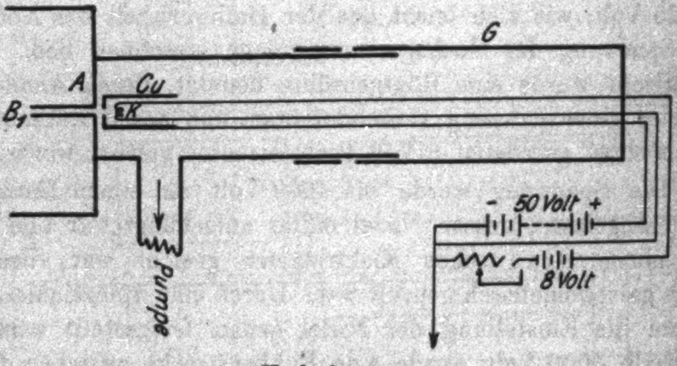
---

1) Landolt-Börnstein, Phys.-chem. Tabellen 5. Aufl. 2. S. 876 (Schumann).



Hochspannungsanlage

Fig. 3


G
A
Cu
B_1
K
Pumpe
- 50 Volt +
8 Volt

Kathodenraum

Fig. 4

bestimmt, in der die Werte von **Heydweiller** verwendet sind. Die Genauigkeit ist 3 Proz.

Die Kathode wurde von einem Glasschliff *G* (Fig. 4) getragen. Der Heizfaden bestand aus einem Platindraht von 0,1 mm Durchmesser. Er war an beiden Seiten an Platindraht von 1 mm Durchmesser angeschweißt und wurde von einer Akkumulatorenbatterie von 8 Volt geheizt. Auf ihm war ein Gemisch von CaO und BaO aufgetragen. Über diese Kathode *K* wurde ein Kupferzylinder *Cu* geschoben, dessen Deckel genau der Kathode gegenüber einen Spalt von 5 mm Länge und 0,5 mm Breite hatte. Zwischen Kupferrohr und Kathode war eine Akkumulatorenbatterie geschaltet, die eine Potentialdifferenz von +50 Volt aufrecht erhielt, so daß die Elektronen mit langsamer Geschwindigkeit aus der Kathode austraten. Das eigentliche Beschleunigungsfeld lag dann zwischen Kupferrohr und Anode *A*, die beide kalt waren. Dadurch wurde ein Zusammenbrechen des elektrischen Feldes verhindert.[1] Auf diese Weise konnten Spannungen bis zu 30000 Volt gut aufrecht erhalten werden.

Um das Druckgefälle zwischen Ionisationsraum und Kathodenraum aufrecht zu erhalten, war der Kathodenraum mit einer zweistufigen Quecksilberdiffusionspumpe verbunden, die ständig für hohes Vakuum an der Kathode sorgte (Pumpe 1, Fig. 1). Daran schloß sich der Übergangsraum *B*, der auch durch eine Glasdiffusionspumpe auf möglichst niedrigem Druck gehalten werden konnte (Pumpe 2, Fig. 1). Daran schloß sich der Ionisationsraum an, getrennt von *B* durch eine enge Kanüle B_2 von 1,7 cm Länge und 0,25 mm Durchmesser. *K* und *B* waren durch eine enge Kapillare B_1 von 1,7 cm Länge und 0,5 mm Durchmesser verbunden. Der Ionisationsraum war außerdem mit der großen Stahlpumpe verbunden, so daß man jederzeit die Möglichkeit hatte, alle Räume vollständig leer zu pumpen. Durch eine Kapillare *J* strömte dauernd Gas aus einem größeren Vorratsgefäß in den Ionisationsraum, das dann von den Pumpen durch die engen Kanülen wieder abgesaugt wurde. Durch Änderung des Druckes in dem Vorratsgefäß konnte man jeden gewünschten Druck in der Ionisationskammer erhalten. Der Druck wurde an einem McLeodmanometer abgelesen, das 200 ccm Volumen hatte und gestattete, Drucke von $^1/_{1000}$ mm bis zu einigen Millimetern abzulesen. Es war möglich, in dem Ionisationsraum mehrere Millimeter Druck zu halten, ohne daß an der Kathode Entladung einsetzte.

---

[1] B. **Quarder**, Ztschr. f. Phys. **41**. S. 674. 1927.

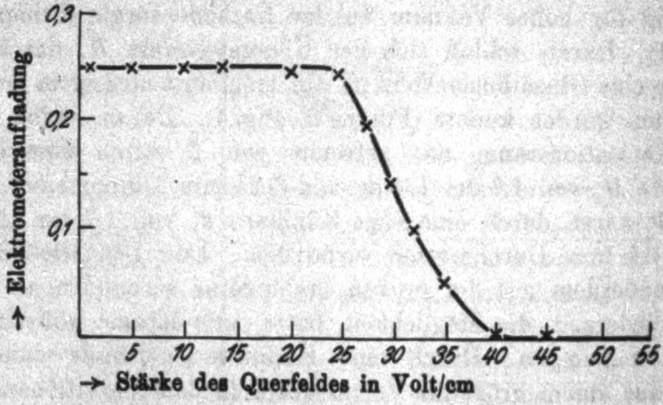
§ 3. Vorversuche

Vor Ausführung der eigentlichen Messungen mußte durch Kontrollversuche festgestellt werden:

1. Ob der Primärelektronenstrahl zentriert war,
2. ob er homogen in bezug auf die Geschwindigkeit war,
3. wie der Feldverlauf in der Ionisationskammer und die wirksame Weglänge der Primärelektronen war,
4. ob alle Sekundärelektronen gezählt wurden,
5. ob die Versuche im reinen Gase ausgeführt wurden.

1. Zentrierung der Primärelektronen

Es mußte zunächst festgestellt werden, ob alle aus dem Kanal eintretenden Primärelektronen auch wirklich in den Faradaykäfig *F* gelangten und dort absorbiert wurden. Zu dem Zweck wurde die Blende B_3 (Fig. 2) mit dem Elektrometer verbunden. Diese Blende hatte eine Öffnung von 6 mm Durchmesser, während die Öffnung des Faradaykäfigs 8 mm betrug. Zeigte sich nun keine Aufladung der Blende B_3, während der Primärstrom floß, so war anzunehmen, daß alle Elektronen durch die Blende in den Faradaykäfig gelangten.



Ablenkung des Primärstrahles durch ein elektrisches Feld

Fig. 5

Eine weitere Kontrolle über die Zentrierung des Strahles erhielt man durch Ablenkung der Primärelektronen in einem elektrischen Feld. Zu dem Zweck wurde zwischen den Platten P_1 und P_2 ein elektrisches Feld angelegt, daß allmählich verstärkt wurde, während gleichzeitig die Aufladung des Faradaykäfigs beobachtet wurde. Es war zu erwarten, daß die Aufladung des Faradaykäfigs aufhörte, sobald das elektrische Feld zwischen P_1 und P_2 genügend groß war, um keine Elektronen mehr durch die Blende B_3 durchzulassen. Durch Ablenkung des Strahles nach der einen oder anderen Seite ließ sich bestimmen, ob der Strahl wirklich in der Mitte verlief. Fig. 5 veranschaulicht eine solche Messung. Als Abszisse ist die Stärke des Querfeldes in Volt pro Zentimeter aufgetragen und als Ordinate die Aufladung des Elektrometers. Man sieht, daß die Aufladung bis zu einer gewissen Feldstärke konstant bleibt und dann rasch abnimmt.

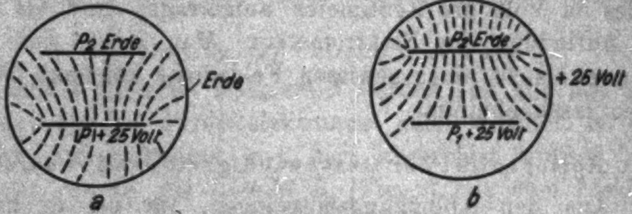
2. Homogenität der Geschwindigkeit des Primärstrahls

Aus den Ablenkungsmessungen, für die in Fig. 5 ein Beispiel gegeben ist, kann auch ein Urteil über die Homogenität der Geschwindigkeit des Strahlenbündels gewonnen werden. Ist nämlich Y_1 die Ablenkung, bei der die Aufladung abzunehmen beginnt, Y_2 die Ablenkung, bei der eine Aufladung gerade nicht mehr eintritt, so ist $Y_2 - Y_1$ die Strahlenbreite an der Blende B_3. Die Strahlenbreite wird desto größer sein, je weniger homogen die Strahlen sind; sie wird andererseits bei voller Homogenität mit dem Durchmesser der Kanüle übereinstimmen. In der Tat zeigte sich bei allen Geschwindigkeiten, daß der Abfall der Kurve immer scharf war, so daß eine Trübung des Strahles durch das Material und die Form der Kanüle unter 1 Proz. lag. Z. B. war bei 1700 Volt Geschwindigkeit unter $^1/_{100}$ mm Druck der Strahl nur um 0,1 mm breiter als der Durchmesser der Kanüle.

3. Untersuchung des Feldverlaufs in der Ionisationskammer und Bestimmung der wirksamen Weglänge

Aus Versuchen von Lenard und Kossel (a. a. O.) geht hervor, daß man bei der Messung des Sekundärelektronenstromes auf große Schwierigkeiten stößt. Diese kann man umgehen, wenn man den positiven Ionenstrom mißt. Zu dem Zweck wurde die Platte P_1 positiv aufgeladen, während die Platte P_2 über das Quadrantelektrometer geerdet wurde.

Wichtig war nun die genaue Kenntnis des Kraftlinienverlaufs zwischen den Platten P_1 und P_2, um festzustellen, wie groß die Weglänge der Primärelektronen war, auf der sie zum Ionisationsstrom beitrugen. Zu dem Zweck wurde die Platte P_2 unterteilt, wie aus Fig. 2 ersichtlich ist. Teil c ist 4 cm lang, daran schloß sich nach jeder Seite eine Platte b_1 b_2 von 2 cm Länge, daran je eine Platte a_1, a_2 von 1 cm Länge, die beide dauernd geerdet waren. Die Platten b und c konnten einzeln oder zusammen mit dem Elektrometer verbunden oder auch geerdet werden. Sie waren durch Hartgummi voneinander isoliert, aber so dicht wie möglich aneinander. Infolge der durch die Platten a_1, a_2 bewirkten Homogenisierung des Feldes war die Länge der einzelnen Stücke b_1, $c b_2$ ein Maß für die wirksame Weglänge der Primärelektronen. In der Tat ergab sich genaue Proportionalität mit der Weglänge, wenn man $b_1 + c$ oder b oder c oder $b_2 + c$ mit dem Elektrometer verband. Noch ein Bedenken bleibt zu beheben. Betrachtet man nämlich den Kraftlinienverlauf im Querschnitt, so bestehen zwei Möglichkeiten, je nachdem das umgebende Drahtnetz geerdet oder auf das Potential der Platte P_1 gebracht wurde. Das eine Mal werden die Kraftlinien trapezartig nach innen gegen die Platte P_2 gedrückt, das andere Mal nach außen gezogen, wie die Figg. 6*a* und 6*b* erläutern. Die Versuche zeigten keinen merklichen Unterschied.



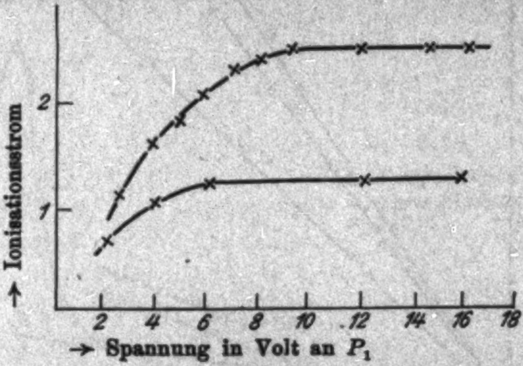
Kraftlinienverlauf zwischen den Platten P_1 und P_2

Fig. 6

4. Bedingungen für die Messung des Sekundärelektronenstromes

Die Feldstärke mußte so gewählt werden, daß bei dem vorhandenen Druck alle erzeugten Ionen an die Platte P_2 gezogen wurden. Die Sekundärelektronen durften aber andererseits durch das elektrische Feld nicht so stark beschleunigt werden, daß sie wieder ionisierend wirksam sein konnten.

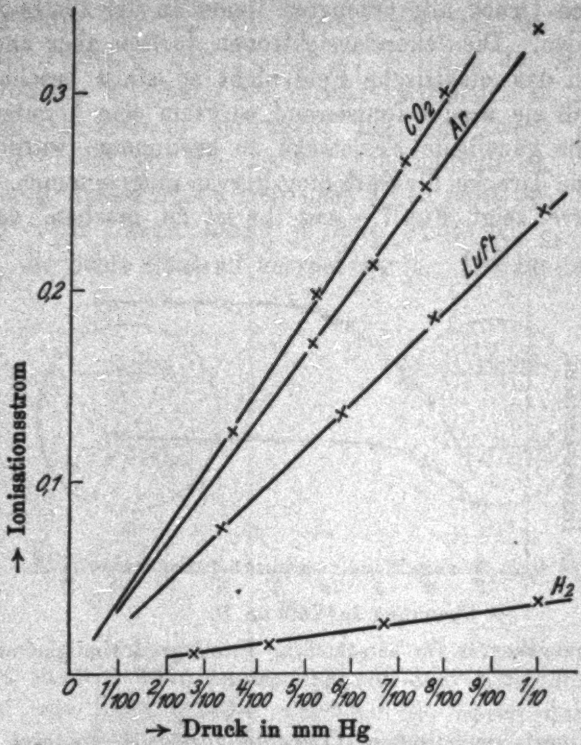
Um die günstigste Feldstärke zu bestimmen, wurden für verschiedene Drucke die Sättigungskurven aufgenommen. Eine solche Kurve zeigt Fig. 7. Aus ihr ist zu ersehen, daß die Ionisation mit wachsendem Querfeld zunächst ansteigt, aber bald einen Sättigungspunkt erreicht, der bis zu den Feldern von 40 Volt pro Zentimeter konstant bleibt, bei höheren trat Stoßionisation ein. Bei den folgenden Messungen wurde stets eine Feldstärke benutzt, die bei den betreffenden Drucken den Sättigungsstrom ergab. So wurde bei Drucken von $^1/_{100}$ mm bis 1 mm eine Feldstärke von 15 Volt pro Zentimeter benutzt.



Sättigungskurven für verschiedene Primärgeschwindigkeiten

Fig. 7

Bei allen Versuchen mußte der Druck so gering gehalten werden, daß die Elektronen innerhalb der Ionisationskammer keine Verzögerung erleiden konnten, die so groß war, daß sich das Ionisierungsvermögen merklich änderte. Am besten führte man also die Messungen bei solchen Drucken aus, daß der Ionisationsstrom in derselben Größenordnung lag, wie der Primärelektronenstrom, daß also ein Elektron im Durchschnitt höchstens einmal ionisierend wirkte. In diesen Bereichen ist die Ionisation proportional mit dem Druck[1]), was auch aus der Fig. 8 zu entnehmen ist, wo für verschiedene Gase die Ionisation als Funktion des Druckes aufgetragen ist.



Proportionalität der Ionisation mit dem Druck

Fig. 8

5. Prüfung der Reinheit des Gases

Aus den Kurven Fig. 8 konnte man ferner entnehmen, ob die Apparatur durch Dämpfe verunreinigt war, die von dem Mac Leodmanometer nicht angezeigt werden. Gehen die Kurven durch den Nullpunkt, so sind keine störenden Dämpfe in der Apparatur, sonst müßten die Kurven für den Druck 0 einen positiven Wert ergeben, weil die Dämpfe ebenso wie das Gas ionisiert werden (**Lenard**, **Kossel** a. a. O.). Solche Versuche wurden bei allen untersuchten Gasen und bei allen Geschwindigkeiten der Primärelektronen durchgeführt. Die Dämpfe wurden durch Kühlung mit flüssiger Luft entfernt.

---

[1] P. **Lenard**, W. **Kossel**, a. a. O. (vgl. W. **Kossel**, Ann. d. Phys. 37. S. 393. 1912. Fig. 11).

Die Gase wurden in der üblichen Weise hergestellt, sorgfältig gereinigt und getrocknet. Argon war von Linde bezogen, mit 1 Proz. Stickstoffverunreinigung. Vor Beginn einer Meßreihe wurde die Apparatur mehrere Male mit dem betreffenden Gase durchspült.

§ 4. Versuchsergebnisse

Im vorhergehenden Abschnitt wurde gezeigt, daß der Primärstrahl unter den vorliegenden Versuchsbedingungen homogen und zentrisch war, daß sich die Ionisation proportional mit der wirksamen Weglänge und dem Drucke änderte, und daß störende Dämpfe in der Apparatur nicht auftraten. Es konnte somit die Ionisation pro Zentimeter Weg und 1 mm Druck für eine bestimmte Geschwindigkeit gemessen werden. Ist J_p der Primärstrom, J_s der Ionisationsstrom, p der Druck in Millimeter Hg und w die wirksame Weglänge in Zentimeter, so erhält man nach der in § 1 gegebenen Definition für das Ionisierungsvermögen $s = \frac{J_s}{J_p \cdot p \cdot w}$. In Fig. 9 ist s als Funk-

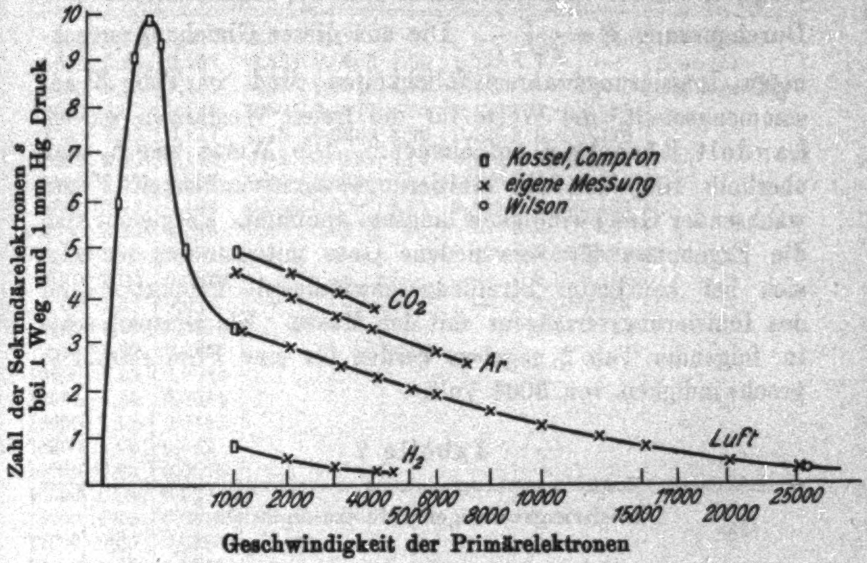


Fig. 9

tion der Geschwindigkeit aufgetragen, und zwar für die Gase H_2, Luft, CO_2, Ar bei einer Temperatur von 0° C.

Aus dem bekannten Ionisierungsvermögen läßt sich die Ionisierungswahrscheinlichkeit P eines Atoms berechnen für den Fall, daß es von einem Elektron bestimmter Geschwindigkeit durchquert wird. Ist l die freie Weglänge der Moleküle eines Gases, so ist die des Elektrons, das sich in diesem Gase bewegt, gleich $4\sqrt{2}\,l$. Auf 1 cm Bahnlänge entfallen also $\frac{1}{4\sqrt{2}\,l}$ Weglängen. Bedeutet x die Anzahl der Ionen, die ein Elektron bestimmter Geschwindigkeit auf dieser Strecke erzeugt, so ist die Wahrscheinlichkeit P der Ionisation bei einer Durchquerung $P = \frac{x}{4\sqrt{2}\,l}$. Die aus dieser Gleichung errechneten Ionisierungswahrscheinlichkeiten sind in Tab. 3 zusammengestellt, die Werte für die freien Weglängen wurden Landolt-Börnstein entnommen.[1]) Die Werte zeigen, daß oberhalb 1000 Volt die Ionisierungswahrscheinlichkeit P mit wachsender Geschwindigkeit langsam abnimmt. Vergleicht man die Ergebnisse für verschiedene Gase miteinander, so zeigt sich bei konstanter Strahlengeschwindigkeit Proportionalität des Ionisierungsvermögens mit der Masse. Ein Beispiel möge in folgender Tab. 2 gegeben werden für eine Primärstrahlengeschwindigkeit von 3000 Volt.

Tabelle 2

Gas	Ionisierungsvermögen s	Molekulargewicht M	$\frac{s}{M}$
Luft . . .	2,70	28,9	0,0934
CO_2 . . .	4,10	44,0	0,0932
Ar	3,74	39,0	0,0937
H_2	0,43	2	0,215

Nur bildet der Wasserstoff, wie bereits bekannt ist, eine Ausnahme. Kossel (a. a. O.) fand bei 1000 Volt ein viermal so großes Ionisierungsvermögen, als der Masse entspricht. Bei größeren Geschwindigkeiten werden die Abweichungen kleiner und entsprechen ungefähr dem 2,3fachen der Masse. Bei

---

1) Landolt-Börnstein, Phys.-Chem. Tab. 5. Aufl. I. S. 192 (Valentiner, Ramsauer).

Argon wurden eingehende Messungen um 2900 Volt Geschwindigkeit gemacht, weil hier die Anregung der *K*-Schale liegt. Ein anormales Verhalten des Gases konnte jedoch nicht beobachtet werden.

Tabelle 3

V = Geschwindigkeit in Volt.
s = Zahl der Ionen bei 1 cm Weg und 1 mm Druck.
P = Ionisierungswahrscheinlichkeit.

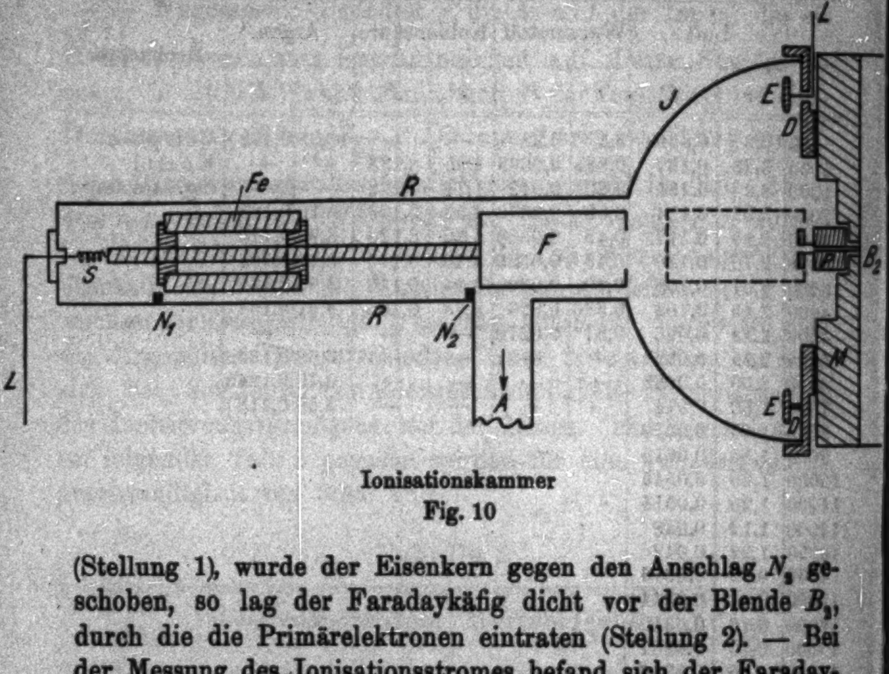
V	Luft		Wasserstoff		Kohlensäure		Argon		Beobachter
	s	P	s	P	s	P	s	P	
130	10,8	0,450	3,5	0,28	—	—	10,35	0,468	Compton
1000	3,28	0,137	0,882	0,0663	4,95	0,138	—	—	Kossel
1500	3,2	0,131	0,60	0,045	4,74	0,132	—	—	eig. Messung
2000	3,02	0,124	0,50	0,0376	4,52	0,1262	4,10	0,185	
2500	2,85	0,117	0,45	0,0338	4,30	0,120	3,90	0,176	
3000	2,70	0,110	0,43	0,0323	4,10	0,114	3,74	0,168	
3500	2,57	0,105	0,40	0,0300	3,94	0,110	3,55	0,161	
4000	2,45	0,102	0,386	0,029	3,75	0,105	3,37	0,154	
4500	2,33	0,096	0,37	0,0278	—	—	—	—	
5000	2,25	0,0925	—	—	—	—	3,05	0,138	
6000	2,00	0,0822	—	—	—	—	2,75	0,1245	
7000	1,80	0,074	—	—	—	—	2,50	0,113	
8000	1,65	0,0678							
9000	1,50	0,0615							
10000	1,35	0,0545							
11000	1,25	0,0514							
12000	1,12	0,048							
13000	1,02	0,042							
14000	0,92	0,0376							
15000	0,84	0,0344							
16000	0,76	0,03105							
17000	0,70	0,0287							
18000	0,65	0,0266							
19000	0,62	0,0254							
20000	0,57	0,0233							
21000	0,55	0,0225							
25000	0,458	0,0187							
29000	0,42	0,0172							

Teil II

Bestimmung der totalen Sekundärelektronenzahl

§ 5. Apparatur

Zur Bestimmung der totalen Sekundärelektronenzahl wurde als Ionisationsraum die in Fig. 10 wiedergegebene Anordnung benutzt. Ein halbkugelförmiges Gefäß von 4 cm Radius trug einen Deckel *D*, der luftdicht gegen die Messingplatte *M* gesetzt wurde. In der Mitte hatte der Deckel eine kreisförmige Öffnung von 3 cm Durchmesser, weiter trug er eine ringförmige Elektrode *E*, die eine isolierte Zuführung zum Elektrometer hatte.[1]) In einem Messingrohr *R* war der Faradaykäfig isoliert an dem Weicheisenkern *Fe* befestigt und konnte von außen durch einen Magneten verschoben werden. Lag der Eisenkern *Fe* gegen den Anschlag N_1, so befand sich der Faradaykäfig in der eingezeichneten Lage im Messingrohr (Stellung 1), wurde der Eisenkern gegen den Anschlag N_2 geschoben, so lag der Faradaykäfig dicht vor der Blende B_2, durch die die Primärelektronen eintraten (Stellung 2). — Bei der Messung des Ionisationsstromes befand sich der Faradaykäfig in Stellung 1, bei der Messung des Primärelektronenstromes in Stellung 2. Durch eine feine Spiralfeder war der Faradaykäfig mit der Elektrometerleitung *L* verbunden. Ein Ansatzrohr *A* führte zu einem Gasvorratsgefäß, zum Manometer und zur Pumpe. — Bei den Messungen der totalen Sekundärelektronenzahl mußte im Ionisationsraum der Gasdruck so hoch sein, daß dort alle Primärelektronen mit Sicherheit sich auslaufen konnten. Wegen dieses hohen Druckes war es nicht mehr möglich, mit Pumpen den Druck im Beschleuni-



Ionisationskammer
Fig. 10

---

[1]) P. Lenard, Ann. d. Phys. 12. S. 449. 1903.

gungsraum genügend tief zu halten. Es wurde daher der Beschleunigungsraum vom Ionisationsraum durch ein dünnes Celluloidhäutchen getrennt, das über die Blendenöffnung B_2 gespannt war. Die Häutchen wurden aus Zaponlack auf Wasser hergestellt[1]), ihre Dicke wurde aus den Interferenzfarben nach Tab. 26 in Kohlrausch „Praktische Physik“ bestimmt. Es wurden Häutchen von 50—70 $\mu\mu$ Dicke verwandt, die bei sorgfältiger Behandlung den erforderlichen Überdruck aushielten.

Infolge des starken einseitigen Überdruckes war das Häutchen erheblich durchgebogen. Es war aber dafür Sorge getragen, daß die Primärelektronen das Häutchen nur in seinem zentralen, zur Strahlenrichtung nahezu senkrecht liegenden Teil durchsetzten, indem der 0,5 mm weite Kanal der Blende B_2 auf der Seite, wo das Häutchen befestigt war, auf 1 mm aufgebohrt wurde, wie Fig. 11 erläutern soll. Die Blende selbst war durch einen Schliff luftdicht an M befestigt, so daß sie leicht auswechselbar war.

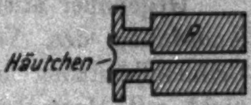


Fig. 11

§ 6. Geschwindigkeitsmessung der Primärelektronen

Die beschleunigende Spannung, welche möglichst genau bekannt sein mußte, wurde sowohl aus den bekannten Funkenschlagweiten zwischen zwei Kugeln (Kugeldurchmesser 2 cm) als auch galvanometrisch unter Einschaltung eines sehr hohen Widerstandes direkt gemessen. Als Widerstand diente eine Jodcadmiumlösung in Amylalkohol, die in eine 1,5 mm weite und 80 cm lange Glaskapillare gefüllt wurde. Als Elektroden wurden Cadmiumstangen genommen, deren Oberflächen amalgamiert waren. Der Widerstand konnte durch Anlegen einer bekannten Spannung einer Akkumulatorenbatterie von 1200 Volt vermittelst eines Spiegelgalvanometers auf 1 Proz. genau bestimmt werden. Er betrug $5{,}77 \cdot 10^8$ Ohm und war über eine längere Zeit völlig konstant, wie regelmäßige Kontrollversuche zeigten. Mit der Funkenstrecke stimmten die so gefundenen Werte auf 3 Proz. überein.

---

[1]) W. Trenktrog, Dissertation. Kiel 1923.

Die Schwankungen der Spannung an der Kathode, die durch die Periode des Wechselstroms und der Isolationsfehler herrühren, wurden durch einen Kondensator von 0,25 Mikrofarad ausgeglichen. Aus der Abklingung der Spannung des ganzen Hochspannungssystems und der Periode des Wechselstroms lassen sich leicht die noch bleibenden Schwankungen berechnen. Die Halbwertszeit betrug 60 Sekunden, die Periode war 50, also war die Schwankung der Spannung gleich

$$V_0(1 - e^{-t}) = V_0(1 - e^{-0,000023}),$$

wenn V_0 die Anfangsspannung ist. Also lagen die Schwankungen unter 1 Proz.

Gegenüber allen älteren Versuchen hat die hier benutzte Anordnung den Vorzug, daß im Kathodenraum bis zum Celluloidhäutchen hohes Vakuum ist, die Elektronen also nicht mit Gasmolekülen zusammentreffen und dadurch Geschwindigkeitsverluste erleiden können. Merkliche Geschwindigkeitsverluste an den dünnen Celluloidhäutchen sind bei diesen hohen Geschwindigkeiten der Primärelektronen nach Versuchen von O. Klemperer[1]) und R. Baginski[2]) an dünnen Folien unwahrscheinlich.

§ 7. Versuchsergebnisse

Kennt man die Kapazitäten der Elektrometerleitungen der Ringelelektrode und des Faradaykäfigs, so berechnet sich die von einem primären Elektron befreite Elektronenzahl aus dem gemessenen Primärelektronenstrom $J-$ und dem Ionisationsstrom $J+$ zu

$$S = k \cdot \frac{J+}{J-}.$$

Bei der Bestimmung der totalen Sekundärelektronenzahl für eine bestimmte Geschwindigkeit wurde so verfahren, daß die Ionisation mit wachsendem Drucke gemessen wurde. Kurven dieser Art zeigt Fig. 12, wo als Abszisse der Druck in Millimeter Hg und als Ordinate der dazugehörige Ionisationsstrom aufgetragen ist. Die einzelnen Punkte wurden so gemessen, daß erst der Primärelektronenstrom, dann der Ionisationsstrom und hinterher wieder der Primärelektronenstrom

---

1) O. Klemperer, Ztschr. f. Phys. 34. S. 532. 1925.

2) R. Baginski, Dissertation Kiel 1924.

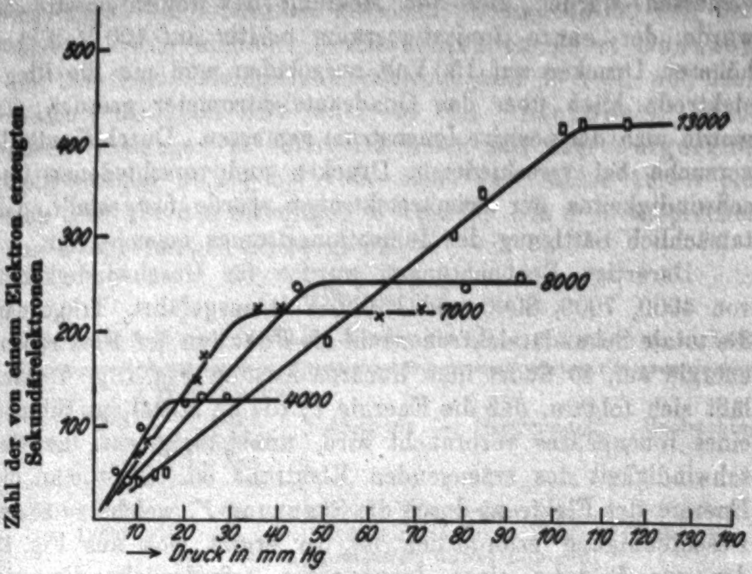

500
400
300
200
100
Zahl der von einem Elektron erzeugten Sekundärelektronen
13000
8000
7000
4000
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
110
120
130
140
→ Druck in mm Hg

Fig. 12

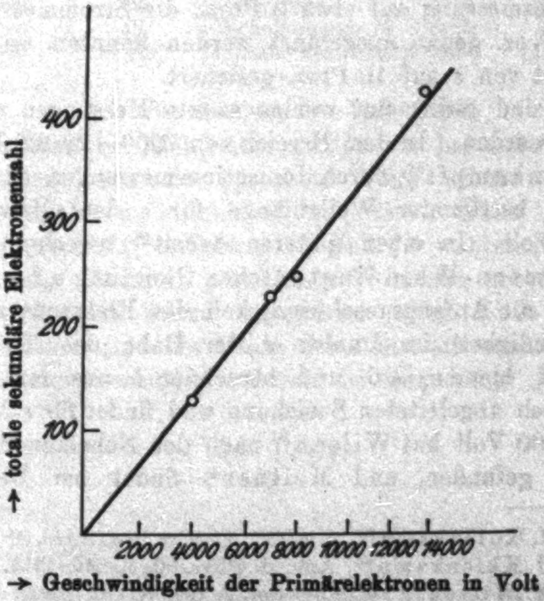

400
300
200
100
→ totale sekundäre Elektronenzahl
2000
4000
6000
8000
10000
12000
14000
→ Geschwindigkeit der Primärelektronen in Volt

Fig. 13

gemessen wurde. Bei der Messung des Ionisationsstromes wurde der ganze Ionisationsraum positiv auf 100 Volt, bei höheren Drucken auf 150 Volt aufgeladen, und nur die Ringelektrode blieb über das Quadrantelektrometer geerdet. Es wurde also der positive Ionenstrom gemessen. Durch Kontrollversuche bei verschiedenen Drucken und verschiedenen Geschwindigkeiten der Primärelektronen wurde festgestellt, daß tatsächlich Sättigung des Ionisationsstromes erreicht war.

Derartige Beobachtungen wurden für Geschwindigkeiten von 4000, 7000, 8000 und 13000 Volt ausgeführt. Trägt man die totale Sekundärelektronenzahl als Funktion der Elektronenenergie auf, so findet man linearen Anstieg (Fig. 13). Daraus läßt sich folgern, daß die Energie ε, die im Mittel zur Bildung eines Ionenpaares verbraucht wird, unabhängig von der Geschwindigkeit des erzeugenden Elektrons ist. Mißt man die Energie des Elektrons durch die Spannung V, welche zu seiner Beschleunigung erforderlich ist, so ergibt sich aus Fig. 13 der zur Bildung eines Ionenpaares erforderliche Energieverbrauch zu 31 Volt, für einen Geschwindigkeitsbereich der Primärelektronen von 4000 bis zu 13000 Volt. Da die Spannungsmessung auf etwa 3 Proz., die Strommessungen auf etwa 3 Proz. genau ausgeführt werden konnten, so erscheint der Wert von ε auf 10 Proz. gesichert.

Es sind bisher nur wenige exakte Messungen von ε ausgeführt worden. In dem Bereich von 7000—22000 Volt findet H. Kulenkampff1) durch Ionisationsmessungen an Röntgenstrahlen bestimmter Wellenlänge für ε dem Betrage nach 35 ± 5 Volt. In einer späteren Arbeit2) berechnet er ε aus der Thomson-Whiddingtonschen Gleichung $v_0^4 - v_x^4 = bx$, wenn v_0 die Anfangsgeschwindigkeit des Elektrons und v_x die Geschwindigkeit im Punkte x der Bahn des Elektrons ist. Er setzt hier $v_x = 0$ und berechnet b aus der von Bohr theoretisch abgeleiteten Beziehung und findet für ε 28 ± 5 Volt. Bei 25000 Volt hat Wilson3) nach der Nebelkammermethode 26 Volt gefunden, und Meitner4) findet bei Reichweiten-

---

1) H. Kulenkampff, a. a. O.

2) H. Kulenkampff, Ann. d. Phys. 80. S. 261. 1926.

3) W. Wilson, Proc. Roy. Soc. A 104. S. 192. 1922.

4) L. Meitner, Die Naturwissenschaften 1926, S. 1199.

messungen an β-Strahlen zwischen 32- und 43000 Volt für s 45 Volt. Für kleinere Geschwindigkeiten findet **Johnson**[1]) bis 200 Volt Primärstrahlgeschwindigkeit 36 Volt, und **Lehmann**[2]) bis 1000 Volt für s 45 Volt. **Steenbeck**[3]) findet durch Messungen an Röntgenstrahlen mit dem **Geiger**schen Spitzenzähler 29,7 ± 5,5 Volt. Der Wert dieser Arbeit paßt sich sehr gut den bisherigen Werten für s in dem entsprechenden Geschwindigkeitsbereich an.

Tabelle 4

Zusammenstellung der Werte für die Energie pro Ionenpaar in Luft

Geschwindigkeit v in Volt	Wert für die Energie pro Ionenpaar in Volt	Methode der Bestimmung	Beobachter
Bis 200	36	Totale Sek. elektr. Zahl .	Johnson
„ 1 000	45	Totale Sek. elektr. Zahl .	Lehmann
7—22 000	35 ± 5	Ionisation durch Röntgenstrahlen	Kulenkampff
8 000	28 ± 6	Ionisation durch Röntgenstrahlen	Steenbeck
25 000	26	Nebelkammer (Röntgenstrahlen)	Wilson
32—43 000	45	Nebelkammer (β-Strahlen)	Meitner
4—14 000	31 ± 3	Totale Sek. elektr. Zahl .	Buchmann

§ 8. Berechnung der Reichweite

Man kann bei Elektronen analog wie bei α-Strahlen von einer wahren Reichweite sprechen. Man nimmt dabei an, daß das Elektron allmählich auf seiner Bahn seine Geschwindigkeit bis 0 verliert. Der Fall der wahren Absorption, bei dem das Elektron plötzlich vollkommen gebremst wird, wird als äußerst selten angesehen. (Vgl. **Kulenkampff**, a. a. O.). Dann sind die totale Sekundärelektronenzahl S und das Ionisierungsvermögen s durch die Beziehung

$$S = \int_0^R s\,d x$$

---

1) J. B. **Johnson**, a. a. O.

2) J. F. **Lehmann**, a. a. O.

3) M. **Steenbeck** u. W. **Kossel**, Ztschr. f. Phys. **42**. S. 832. 1927; M. **Steenbeck**, Dissertation Kiel 1927.

verknüpft, wo R die Reichweite bedeutet. Sind S und s bekannt, so kann R berechnet werden. Führen wir in die Gleichung statt der Reichweite die Elektronenenergie ein, und nennen wir q die Elektronenenergie an einer beliebigen Stelle der Bahn, so erhalten wir

$$S = \int_V^0 s \frac{dx}{dq} dq.$$

Nun ionisiert ein Elektron erst von der Ionisierungsspannung p an, also wird der Ausdruck

$$\int_p^0 s \frac{dx}{dq} dq = 0,$$

und wir brauchen nur zwischen der Ionisierungsspannung und der Anfangsgeschwindigkeit zu integrieren und erhalten so

$$S = \int_V^p s \frac{dx}{dq} dq$$

und daraus

$$\frac{dS}{dV} = - s \frac{dx}{dq}. \tag{1}$$

Für S als $f(V)$ fanden wir eine lineare Beziehung (Fig. 13). Wir können also schreiben

$$S = \frac{1}{s}(V - p).$$

Differenzieren wir nach V, so erhalten wir hieraus

$$\frac{dS}{dV} = \frac{1}{s}. \tag{2}$$

Aus (1) und (2) finden wir so

$$\frac{dx}{dq} = - \frac{1}{s s}.$$

Die Reichweite des Elektrons ist nun

$$R = \int_V^p \frac{dx}{dq} dq;$$

$\frac{dx}{dq}$ ist nun aus Gleichung (3) bekannt, so daß wir erhalten

$$R = \int_p^V \frac{1}{s s} d q.$$

Das Ergebnis dieser Integration zeigt Tabelle 5.

Die so erhaltenen Reichweiten als Funktion der Geschwindigkeit sind in Fig. 14 aufgetragen.

Ein Elektron, welches ein Beschleunigungsfeld von 23 700 Volt durchlaufen hat, hat nach der vorliegenden Berechnung in Luft von 760 mm Hg eine Reichweite von 1 cm. **Wilson** findet diese Bahnlänge für Elektronen von 21 000 Volt Geschwindigkeit, **Kulenkampff** für etwa 22 000 Volt Geschwindigkeit und **Meitner** für etwa 25 000 Volt. Eine gute Übereinstimmung mit **Wilson** zeigt sich auch bei 6600 Volt, wo er eine Reichweite von 1 mm findet, und nach dieser Arbeit die Reichweite 1,03 mm ist. Für 1000 Volt erhält **Lehmann** eine etwas kleinere Reichweite. Aus der Art seiner Versuchsanordnung ersieht man aber leicht, daß er besser eine untere Grenze der Reichweite bestimmt hat. Er mißt die Aufladung einer Elektrode und steigert den Gasdruck in der Apparatur so lange, bis die Aufladung aufhört

Tabelle 5

Reichweite der Elektronen verschiedener Geschwindigkeiten in Luft von 1 mm Hg

Geschwindigkeit des Elektrons V	s	$\frac{1}{s\,s}$	Reichweite R
1 000	3,28	0,00975	(6,25)
2 000	3,02	0,0106	16,45
3 000	2,70	0,0118	27,65
4 000	2,45	0,013	40,05
5 000	2,25	0,0142	53,65
6 000	2,00	0,016	68,75
7 000	1,80	0,0177	85,65
8 000	1,65	0,0194	104,05
9 000	1,50	0,0213	124,45
10 000	1,35	0,0236	146,95
11 000	1,25	0,0256	171,55
12 000	1,12	0,0286	197,65
13 000	1,02	0,0314	227,65
14 000	0,92	0,0348	260,75
15 000	0,84	0,038	297,15
16 000	0,76	0,042	337,15
17 000	0,70	0,0458	381,05
18 000	0,65	0,0494	428,65
19 000	0,62	0,052	479,35
20 000	0,57	0,056	533,35
21 000	0,55	0,0584	590,55
25 000	0,458	0,070	848,55

und setzt die dann erreichte Bahnlänge multipliziert mit dem Druck gleich der Reichweite.

Versucht man eine Beziehung zwischen R und V aufzustellen, so gilt mit großer Annäherung

$$V = 23\,700 \sqrt{R}.$$

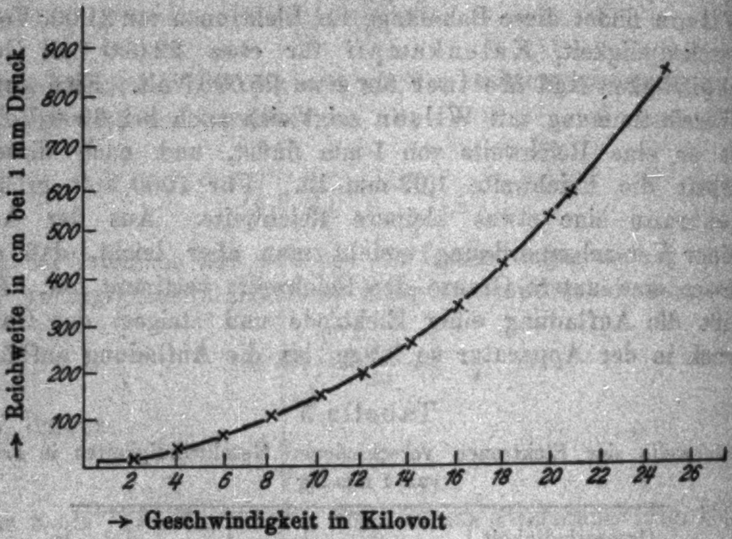


Fig. 14

Die Reichweite von Elektronen ist also proportional der 4. Potenz der Geschwindigkeit in Übereinstimmung mit allen bisherigen Ergebnissen.

Bedenkt man, daß der Wert für ε nur eine Genauigkeit von etwa 10 Proz. hat, so muß man sagen, daß die Übereinstimmung gut ist.

§ 9. Zusammenfassung

1. Als Erweiterung der Arbeit von W. Kossel wurde die sekundäre Elektronenzahl bestimmt, die Elektronen von 1000 bis 30 000 Volt in Gasen erzeugen.

2. Die Zahl ε der auf dem Zentimeterweg bei 1 mm Druck erzeugten Elektronen — in Fig. 9 graphisch zusammengefaßt — wird mit einer Genauigkeit von 3 Proz. bestimmt. Sie schließt sich den bisher vorliegenden Messungen an.

3. An der *K*-Grenze des Argons (2,9 KV) zeigt s keine sprunghafte Änderung, die diese Meßgenauigkeit überstiege.

4. Für einige Werte aus diesem Geschwindigkeitsbereich wurde ferner die totale Elektronenzahl S direkt gemessen. Sie erweist sich innerhalb der Meßgenauigkeit von 3 Proz. als proportional mit der Energie des Primärelektrons, — auf ein Sekundärelektron entfällt im Mittel ein Energieverbrauch von $\varepsilon = 31 \pm 3$ Volt.

5. Aus S, s und ε wurde die Reichweite der Elektronen dieses Geschwindigkeitsgebietes errechnet.

Die vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Universität Kiel ausgeführt.

Besonderen Dank schulde ich Hrn. Professor Dr. Kossel, der die Anregung zu dieser Arbeit gegeben hat, für seine stetige Anteilnahme und für seine mir wertvollen Ratschläge. Hrn. Professor Dr. Geiger bin ich für das stets freundliche Interesse, das er dem Fortgang meiner Arbeit entgegengebracht hat, zu großem Dank verpflichtet.

Dem Assistenten des Instituts, Hrn. Dr. Gerthsen, möchte ich auch an dieser Stelle für seine dauernd rege Unterstützung danken.

(Eingegangen am 10. August 1928)

4. *Über die Ursache, warum ein elektrisches Elementarquantum nicht in Teile von noch kleineren Ladungen zerfallen kann;*

von Wilhelm Anderson

Bekanntlich gilt das Elektron als das Elementarteilchen der negativen Elektrizität, das Proton als dasjenige der positiven. Das Elektron und das Proton haben sehr verschiedene Massen und sehr verschiedene Volumina, aber genau dieselben Ladungen (abgesehen vom Vorzeichen), nämlich $4,774 \cdot 10^{-10}$ elektrostatische Einheiten. Sollte aber nicht das Elektron infolge der gegenseitigen Abstoßung seiner Teile in gesonderte „Subelektronen" zerspringen können, deren Ladungen kleiner als $4,774 \cdot 10^{-10}$ wären? Das gleiche kann man auch hinsichtlich des Protons fragen.

Zuerst wollen wir die Frage untersuchen, ob ein Elektron nicht in *unendlich* viele gesonderte „Subelektronen" zerspringen könnte; natürlich müßte dann die Ladung und die Masse eines jeden solchen „Subelektrons" unendlich klein sein. Folgende Überlegung zeigt die Unmöglichkeit eines solchen Zerfallens.

Mag das Elektron in einem genügend großen Gefäß (mit absolut starren Wänden) „explodieren". Die Wände unseres idealen Gefäßes sollen auch fähig sein, jedes auftreffende elektrische Teilchen zurückzureflektieren, ohne es irgendwie festzuhalten. Dann haben wir statt unseres Elektrons ein „Gas" von unendlich vielen *gesonderten* „Molekülen", jedes von unendlich kleiner Masse. Ein solches „Gas" müßte aber nach der bekannten Theorie von E. Fermi vollständig „entartet" sein, selbst bei den höchsten Temperaturen. Bei vollständiger „Entartung" gelten folgende Gleichungen:

$$(1) \qquad p = \frac{1}{20}\left(\frac{6}{\pi}\right)^{2/3} \frac{h^2 n^{5/3}}{m} + \frac{2^{4/3} \pi^{8/3}}{3^{5/3}} \cdot \frac{m n^{1/3} k^2 T^2}{h^2} + \cdots$$

und

$$\overline{L} = \frac{3}{40}\left(\frac{6}{\pi}\right)^{2/3}\frac{h^2 n^{2/3}}{m} + \frac{2^{1/3}\pi^{8/3}}{3^{2/3}} \cdot \frac{m k^2 T^2}{h^2 n^{2/3}} + \cdots \tag{2}$$

Hier bedeutet p den Druck des Gases, $\overline{L}$ die mittlere kinetische Energie der Moleküle, n die Zahl der Moleküle pro Kubikzentimeter, m die Masse eines Moleküls, h die Plancksche Konstante, k die Boltzmannsche Konstante und T die absolute Temperatur.[1] Es existiert also auch beim absoluten Nullpunkte der Temperatur ein von Null verschiedener Druck und eine von Null verschiedene kinetische Energie. Diesen „Nullpunktsdruck“ bezeichnen wir durch p_0 und die „Nullpunktsenergie“ durch $\overline{L}_0$. Wir erhalten aus (1) und (2):

$$p_0 = \frac{1}{20}\left(\frac{6}{\pi}\right)^{2/3}\frac{h^2 n^{5/3}}{m} \quad \text{und} \quad \overline{L}_0 = \frac{3}{40}\left(\frac{6}{\pi}\right)^{2/3}\frac{h^2 n^{2/3}}{m}\,. \tag{3}$$

Bei unserem „Gase“ ist $m = 0$ und $n = \infty$; die Gl. (3) ergeben aber in diesem Falle $p_0 = \infty$ und $L_0 = \infty$. Unser „Gas“ müßte also selbst beim absoluten Nullpunkte der Temperatur eine unendlich große Energiemenge besitzen, was natürlich unmöglich ist. Wir kommen daher zum Schluß, daß weder ein Elektron, noch ein Proton in *unendlich* viele gesonderte „Subelektronen“ bzw. „Subprotonen“ zerfallen kann.

Untersuchen wir jetzt die Frage, ob ein Elementarteilchen nicht vielleicht in eine *endliche* Zahl kleinerer Teilchen zerfallen kann.

Sollte das Elementarteilchen eine Kugel sein mit gleichmäßig verteilter Raumladung, so gilt die Gleichung:

$$m_0 = \frac{4}{5}\,\frac{e^2}{a c^2}\,. \tag{4}$$

Hier bedeutet m_0 die Ruhemasse des Elementarteilchens, e seine Ladung, a seinen Radius und c die Lichtgeschwindigkeit.[2]

Mag das Elementarteilchen (welches sich vor seiner „Explosion“ in ruhendem Zustande befand) in n_1 gleiche Teile zerspringen, wobei n_1 eine *endliche* Zahl bedeutet (natürlich kann n_1 nicht kleiner als 2 sein). Statt unseres ursprünglichen Elementarteilchens haben wir jetzt ein „Gas“ aus n_1 „Molekülen“ vor uns; die Masse eines jeden solchen „Moleküls“ ist gleich m_0/n_1 [1]), und seine Ladung gleich e/n_1.

---

[1] E. Fermi, Ztschr. f. Phys. 36. S. 911. 1926.

[2] Vgl. z. B. M. Abraham, Theorie der Elektrizität, 4. Auflage, 2. Band, Leipzig-Berlin 1920. S. 170.

Wenn wir das Elementarteilchen in einem Gefäß „explodieren“ lassen, dessen Volumen nur etwas größer ist als das ursprüngliche Volumen des Elementarteilchens, so erhalten wir ein „Gas“, welches sehr weit vom „idealen“ Zustande entfernt ist. In diesem Falle wäre es nicht möglich, Fermis Gleichungen (1) und (2) anzuwenden, da ja diese Gleichungen nur für ein ideales Gas gelten. Je größer aber das Volumen des Gefäßes ist, in dem das Elementarteilchen „explodiert“, desto eher kann das entstandene „Gas“ als ein ideales angesehen werden.

Lassen wir unser Elementarteilchen in einem kugelförmigen Gefäß „explodieren“, dessen innerer Radius s-mal größer ist als der ursprüngliche Radius des Elementarteilchens (den wir durch a bezeichnet hatten). Natürlich kann s nicht kleiner sein als 1.

Der innere Radius des Gefäßes ist also gleich $s\,a$ cm und das Volumen gleich $\frac{4}{3}\pi s^3 a^3$ cm³. In diesem Volumen befinden sich nach der „Explosion“ n_1 „Moleküle“, also auf 1 cm³ kommen:

$$n = n_1 \Big/ \left(\frac{4}{3}\pi s^3 a^3\right) = \frac{3 n_1}{4\pi s^3 a^3}\,. \tag{5}$$

Die Masse eines „Moleküls“ ist gleich

$$m = \frac{m_0}{n_1}\,. \tag{6}$$

Wenn wir die durchschnittliche „Nullpunktsenergie“ eines solchen „Moleküls“ mit $\overline{L}_0$ bezeichnen, so ist die gesamte

---

[1]) m_0 bedeutet die Ruhemasse des ursprünglichen Elementarteilchens; m_0/n_1 dagegen stellt nicht die Ruhemasse des entstandenen „Moleküls“ dar, sondern die ganze Masse des letzteren (Ruhemasse + Masse seiner kinetischen Energie). Sonst würde die Ruhemasse aller unserer n_1-„Moleküle“ gleich $n_1 \cdot \frac{m_0}{n_1} = m_0$ sein, also ihre Gesamtmasse mehr als m_0, was natürlich unmöglich ist, da sich unsere „Moleküle“ ja aus einem (vor der „Explosion“ ruhenden) Elementarteilchen von der Masse m_0 gebildet haben.

Nullpunktsenergie unseres „Gases“ gleich $\overline{L}_0 n_1$, also im Hinblick auf (3):

$$\overline{L}_0 n_1 = \frac{3}{40}\left(\frac{6}{\pi}\right)^{2/3} \frac{h^2 n^{2/3}}{m} n_1 . \tag{7}$$

Unser „Gas“ ist entstanden aus einem (vor der „Explosion“ ruhenden) Elementarteilchen, dessen Masse m_0 betrug. Eine solche Masse kann nicht mehr Energie liefern als $m_0 c^2$ Erg (c ist Lichtgeschwindigkeit). Darum muß die Nullpunktsenergie des entstandenen „Gases“ selbstverständlich kleiner als $m_0 c^2$ sein. Wir haben also:

$$m_0 c^2 > \overline{L}_0 n_1 ,$$

und im Hinblick auf (7):

$$m_0 c^2 > \frac{3}{40}\left(\frac{6}{\pi}\right)^{2/3} \frac{h^2 n^{2/3}}{m} n_1 ,$$

also nach (5) und (6):

$$m_0^2 c^2 > \frac{3}{40}\left(\frac{9}{2\pi^2}\right)^{2/3} \frac{h^2 n_1^{8/3}}{s^2 a^2} ,$$

und weiter:

$$m_0 c > \left(\frac{3}{40}\right)^{1/2} \left(\frac{9}{2\pi^2}\right)^{1/3} \frac{h n_1^{4/3}}{s a} .$$

Im Hinblick auf (4) können wir auch schreiben:

$$\frac{4}{5}\,\frac{e^2}{a c} > \left(\frac{3}{40}\right)^{1/2} \left(\frac{9}{2\pi^2}\right)^{1/3} \frac{h n_1^{4/3}}{s a} ,$$

oder:

$$e > \frac{\sqrt{5}}{2}\left(\frac{3}{40}\right)^{1/4} \left(\frac{9}{2\pi^2}\right)^{1/6} \frac{(h c)^{1/2} n_1^{2/3}}{s^{1/2}} .$$

Wir sehen, daß zusammen mit m_0 auch a ausgefallen ist. Somit enthält unsere Formel überraschenderweise weder die Masse noch den Radius des ursprünglichen Elementarteilchens, wohl aber seine Ladung; diese ist hier also allein maßgebend.

Natürlich dürfen wir in der erhaltenen Ungleichung die rechte Seite noch mehr verringern; wir können also für n_1 den kleinsten möglichen Wert einsetzen, nämlich $n_1 = 2$. Außerdem ist bekanntlich $h = 6{,}55 \cdot 10^{-27}$ und $c = 3 \cdot 10^{10}$. Dann erhalten wir:

$$e > \frac{1{,}14 \cdot 10^{-9}}{s^{1/2}} \text{ elektrostat. Einh.} \tag{8}$$

Diese Formel gründet sich auf **Fermis** Gleichung (2); letztere gilt aber nur für ideale Gase; also kann auch (8) nur dann unmodifiziert bleiben, wenn das aus dem „explodierten“ Elementarteilchen entstandene „Gas“ als ein ideales angesehen werden darf. Dazu ist es notwendig, daß die „Explosion“ in einem Gefäße stattfindet, dessen inneres Volumen *sehr* viel größer ist als das ursprüngliche Volumen des Elementarteilchens.[1] Es muß also mit anderen Worten s sehr viel größer als 1 sein.

Für $s = 10^6$ wird die Formel (8) wohl sicherlich anwendbar sein; wir erhalten dann:

$$e > 1{,}14 \cdot 10^{-11}.$$

Man darf also wohl mit Sicherheit behaupten, daß ein Elementarteilchen, dessen ursprüngliche Ladung gleich oder kleiner als $1{,}14 \cdot 10^{-11}$ elektrostatische Einheiten wäre, unmöglich in noch kleinere Teile zerfallen könnte. Dabei wäre es ganz gleichgültig, ob die ursprüngliche Masse des erwähnten Elementarteilchens groß oder klein ist: es kommt ausschließlich auf seine Ladung an. Zur „Explosion“ eines Elementarteilchens wäre es also notwendig, daß seine Ladung größer (vielleicht sehr viel größer) ist als $1{,}14 \cdot 10^{-11}$ elektrostatische Einheiten.

Wir haben vorsichtigerweise für s eine sehr große Zahl gewählt, nämlich 10^6. Wahrscheinlich wird aber die Formel (8) auch für beträchtlich geringere Werte von s noch gelten, z. B. für $s = 10^4$. Dann erhalten wir:

$$e > 1{,}14 \cdot 10^{-10}.$$

---

[1] Dies ist schon bei Gasen mit elektrisch neutralen Molekülen notwendig. Noch viel notwendiger ist es bei solchen Gasen, wo die Moleküle eine von Null verschiedene Ladung besitzen (wie es bei uns der Fall ist). Ein reales Gas kann um so eher als ein ideales angesehen werden, je weniger die Moleküle bei ihren Bewegungen einander stören, also je größer die „freie Weglänge“ ist. Sind die resultierenden Ladungen der Moleküle gleich Null, so können diese Moleküle nur in sehr kleinen Entfernungen aufeinander wirken (vielleicht sogar erst bei unmittelbarer Berührung). Sind aber die resultierenden Ladungen von Null verschieden, so müssen die Moleküle sehr viel größere „Wirkungssphären“ haben, also einander bei ihren Bewegungen viel mehr stören. Natürlich wird dadurch die Abweichung des Gases von dem idealen Zustande vergrößert.

Wir sehen also, daß die zur „Explosion" eines Elementarteilchens notwendige minimale Ladung nicht nur größer als $1{,}14 \cdot 10^{-11}$ sein muß, sondern sogar größer als $1{,}14 \cdot 10^{-10}$.

Vielleicht kann man es riskieren, die Formel (8) auch noch für $s = 10^2$ anzuwenden, wobei sich ergeben würde:

$$e > 1{,}14 \cdot 10^{-9}.$$

Danach könnte kein Elementarteilchen zerfallen, dessen Ladung gleich oder kleiner als $1{,}14 \cdot 10^{-9}$ ist (auf seine Masse kommt es dabei nicht an). *Wir hätten also eine sehr einfache Erklärung für die Stabilität der Elektronen und Protonen, da ihre Ladung nur $4{,}774 \cdot 10^{-10}$ beträgt, was für eine „Explosion" zu wenig ist.*

Führt man in (8) den kleinsten möglichen Wert von s ein, nämlich $s = 1$ (dies würde bedeuten, daß das Volumen des ursprünglichen Elementarteilchens genau gleich dem inneren Volumen jenes Gefäßes ist, in welchem die „Explosion" stattfindet), so erhält man:

$$e > 1{,}14 \cdot 10^{-8}.$$

Dies Resultat ist aber schon sehr zweifelhaft, weil für ein so kleines s die rechte Seite von (8) sicherlich modifiziert werden muß (leider in einer uns noch unbekannten Weise).

Unsere ganze Betrachtungsweise ist an die Vorstellung gebunden, daß die Ladung eines Elementarteilchens gleichmäßig in dessen Raume verteilt ist, daß also die Masse dieses Teilchens nach (4) berechnet werden kann. Ob aber diese Annahme genau der Wirklichkeit entspricht, mag dahingestellt bleiben.

Zusammenfassung

Wenn ein elektrisches Elementarteilchen, dessen Ladung gleich e elektrostatische Einheit und dessen Masse gleich m_0 Gramm ist, durch die Wirkung seiner inneren Kräfte (etwa durch die gegenseitige Abstoßung seiner Teile) in n_1 gleiche Teile zerspringen sollte, so hätten wir, statt des ursprünglichen Elementarteilchens, ein „Gas" von n_1 „Molekülen" vor uns. Die Masse eines jeden „Moleküls" wäre gleich m_0/n_1, und die Ladung gleich e/n_1. Wir könnten eine solche „Explosion" in Gefäßen von sehr verschiedenen Volumina stattfinden lassen. Je kleiner das Gefäß ist, in dem das ursprüngliche Elementarteilchen „explodiert", desto größer ist die Dichte des entstandenen

„Gases“, um so mehr muß dies „Gas“ entartet sein (nach der Theorie von E. Fermi) und um so größer ist seine „Nullpunktsenergie“. Aber selbst in dem kleinsten Gefäß muß die gesamte Nullpunktsenergie des (aus m_0 Gramm entstandenen) „Gases“ natürlich kleiner sein als $m_0 c^2$ (c ist Lichtgeschwindigkeit). Nun zeigen die Berechnungen, *daß diese selbstverständliche Bedingung nur dann erfüllt wird, wenn die Ladung des ursprünglichen Elementarteilchens größer als eine bestimmte universelle Minimalladung ist,* die wir durch $e_{\min}$ bezeichnen wollen. Ist die Ladung des ursprünglichen Elementarteilchens kleiner als $e_{\min}$, so kann dieses unmöglich in noch kleinere Teile zerspringen; dabei ist es überraschenderweise vollständig gleichgültig, ob die Masse unseres Teilchens groß oder klein ist: ausschließlich auf die Ladung kommt es hier an. Leider läßt sich $e_{\min}$ nicht mit vollständiger Genauigkeit ermitteln. Die Berechnungen zeigen nur, daß $e_{\min}$ wohl sicherlich größer als $1{,}14 \cdot 10^{-11}$ elektrostatische Einheit ist, wahrscheinlich auch größer als $1{,}14 \cdot 10^{-10}$, vielleicht sogar größer als $1{,}14 \cdot 10^{-9}$. *Im letzteren Falle hätten wir eine sehr einfache Erklärung für die Stabilität der Elektronen und Protonen, da ja ihre Ladung nur $4{,}774 \cdot 10^{-10}$ beträgt.*

Wir haben bis jetzt angenommen, daß die „Explosion“ eines Elementarteilchens ohne Emission von strahlender Energie vor sich geht. Ein eventueller Energieverlust durch Ausstrahlung würde die „Explosion“ erschweren, also die erforderliche minimale Ladung $e_{\min}$ vergrößern.

Alle unsere Berechnungen gründen sich auf die Annahme, daß das Elemetarteilchen eine Kugel mit gleichmäßig verteilter Raumladung ist. Ob aber eine solche Annahme genau der Wirklichkeit entspricht, mag dahingestellt bleiben.

(Eingegangen 17. August 1928)

5. *Einfluß positiver Ionen auf die Elektronen-Raumladung innerhalb eines Zweiplatten-Systems;*

von Henny Cohn

Die von de Forest zum erstenmal benutzte und von W. Wien weiterhin verwendete sogenannte Wiensche Plattenlampe besteht aus einer Kathode, zu deren Achse symmetrisch zwei gleich große planparallele Platten angeordnet sind. Eine derartige Elektrodenanordnung kann zwei verschiedene Anwendungsmöglichkeiten finden. 1. im Hochvakuum als Verstärkerlampe, 2. bei Anwesenheit von Gasen als Zweiphasen-Gleichrichterlampe.

Im Hochvakuum arbeitet die Anordnung in der Weise, daß die eine Platte gegenüber der Kathode eine positive Spannung erhält, so daß sie als Anode die von der Kathode emittierten Elektronen aufnimmt, während die andere Platte als Steuerplatte wirkt und bei variabler Spannung den Anodenstrom beinflußt. Die Stromspannungscharakteristik einer solchen Anordnung hat also ein ähnliches Aussehen wie die einer gewöhnlichen Verstärkerröhre, weil die Steuerplatte die Funktion des Gitters zu ersetzen vermag. Über das Zustandekommen einer Steuerwirkung durch die Steuerplatte hat v. Laue[1]) theoretische Untersuchungen durchgeführt, in der er die Potentialfunktionen berechnet und als Steuerpotential φ' findet

$$\varphi' = A\left(-1 + \log \frac{d\,|A|}{\pi\, r_0\, B}\right),$$

wobei

$$\mathrm{A} = \frac{s\,P_a + (1-s)\,P_s}{\log \dfrac{2\,d \sin s\,\pi}{\pi\, r_0}},$$

s = ein positiver echter Bruch $< \frac{1}{2}$,

P_a = das Potential auf der Anode,

---

[1]) M. v. Laue, Ann. d. Phys. 59. S. 465. 1919.

P_s = das Potential auf der Steuerplatte,
d = der Abstand der beiden Platten,
r_0 = der Halbmesser des Fadens bedeutet.

$$B = \frac{P_a - P_s}{\pi}.$$

Praktische Untersuchungen von **Wien**, **Seemann**, **Seddig**, **Rüchardt**[1]) bestätigen die Theorie.

Bei allen genannten Untersuchungen ist die Raumladung unberücksichtigt geblieben. Insbesondere hat v. **Laue** bei seinen grundlegenden theoretischen Untersuchungen die Elektronenabgabe des Glühdrahtes als so geringfügig vorausgesetzt, daß sich nirgends merkbare Raumladungen ausbilden. Nun läßt sich aber der Stromübergang im Hochvakuum ohne Berücksichtigung der Raumladung nicht definieren, vielmehr folgt er nach **Langmuir** dem Gesetz $J = a\,V^{3/2}$. Dieses Gesetz ist zunächst von **Schottky**[2]) erweitert worden durch Einführung des durch die Raumladung bewirkten Potentialminimums φ_m, des negativen Potentials gegen die Kathode, und führte zu dem von **Epstein**[3]), **Gans**[4]) und **Frey**[5]) theoretisch abgeleiteten Gesetz

$$i = J e^{-\frac{\varepsilon}{kT}\varphi_m},$$

wo ε die Elementarladung, k die **Boltzmann**sche Konstante, T die absolute Temperatur bedeutet. J ist hier der durch das **Richardson**sche[6]) Gesetz gegebene Sättigungsstrom

$$J = a\sqrt{T}\,e^{-\frac{b}{T}} \quad (a \text{ und } b \text{ Konstante}).$$

Daß auch bei der vorliegenden Elektrodenanordnung die Raumladung eine wesentliche Rolle spielt, geht daraus hervor, daß, wie bereits gesagt, bei Anwesenheit von Gasen, d. h. von positiven Ionen, aus der Verstärkerröhre ein Zweiphasengleichrichter wird. D. h. nichts anderes als: Hebt man die Raum-

---

1) **E. Rüchardt**, Jahrb. d. drahtl. Telegr. u. Telef. S. 27. 1920.
2) **F. Schottky**, Phys. Ztschr. 15. S. 624. 1914.
3) **P. Epstein**, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. 21. S. 85. 1919.
4) **R. Gans**, Ann. d. Phys. 69. S. 385. 1922; 70. S. 625. 1923.
5) **W. O. Frey**, Phys. Rev. 17. S. 441. 1921.
6) **O. W. Richardson**, Jahrb. d. Rad. u. Elektr. 1. S. 300. 1904.

ladung auf, so verliert die Steuerplatte ihren Einfluß auf den Anodenstrom, die Röhre wird zu einer reinen Ventilröhre.

Der Zweck der vorliegenden Arbeit soll nun der sein, festzustellen, unter welchen Bedingungen, ein Umschlagen der Steuerwirkung zur Ventilwirkung der Steuerplatte stattfindet. Zu diesem Zweck wird es notwendig sein, positive Ionen in das Entladungsgefäß hineinzubringen und ihre Zahl so zu variieren, daß der Umschlagwert genau festgestellt werden kann.

Der Gedanke, die Raumladung durch Anwesenheit von positiven Ionen zu neutralisieren, ist schon von mehreren Seiten in praktischen Untersuchungen durchgeführt worden. Kingdon[1]) füllte in ein Entladungsgefäß verschiedene Gase mit verschiedenen Drucken ein und sperrte die vorhandenen positiven Ionen mittels Schutzscheiben, die er an den Enden des Anodenzylinders anbrachte, in den Anodenraum ein.

In den Arbeiten von Junius[2]) und Prinz[3]) werden positive Ionen mit Hilfe eines positive Ionen emittierenden Fadens in die Raumladung hereingebracht.

In der vorliegenden Arbeit sollen nun beide Arten von Versuchsmethoden Anwendung finden. Einmal sollen positive Ionen durch Einfüllung von Gasen in das Endladungsgefäß erzeugt werden, das andere Mal durch Glühen eines positive Ionen emittierenden Drahtes. Dabei läßt sich die Anzahl der positiven Ionen das eine Mal durch Variieren des eingefüllten Druckes, das andere Mal durch mehr oder weniger starkes Glühen des Drahtes beliebig verändern. Um eine Möglichkeit zu haben, die durch Glühen eines Drahtes erzeugten positiven Ionen direkt in die Raumladungswolke hineinzuschicken, soll die Anordnung ähnlich, wie bei Wehnelt und Bley[4]) getroffen werden. Dort wird ein Kathodenstrahl mit Hilfe einer Glühkathode erzeugt und durch eine mit einer Öffnung versehene Anode und ein mit einem sehr engen Spalt versehenes Diaphragma hindurchgeschickt, gelangt so in eine Raumladungswolke hinein und wird auf der entgegengesetzten Seite auf einem Fluoreszenzschirm aufgefangen und sichtbar gemacht.

---

1) K. H. Kingdon, Phys. Rev. 21. Nr. 4. 1923.

2) P. Junius, Dissert. 1924.

3) D. Prinz, Dissert. 1925.

4) A. Wehnelt u. F. Bley, Ztschr. f. Phys. 35. Nr. 5. 1926.

Auf diese Weise durchdringt der Kathodenstrahl die Raumladungswolke. In ähnlicher Weise läßt sich bei der vorliegenden Aufgabe ein von einem Glühdraht erzeugter positiver Ionenstrom durch ein Diaphragma und durch die um die Kathode ausgebreitete Raumladungswolke hindurchschicken und auf der gegenüberliegenden Seite auf einem Schirm auffangen.

Versuchsanordnung

Beschreibung und Entgasung des Versuchsrohres

Das Versuchsrohr bestand aus einer Wolframkathode von einem Durchmesser von 0,20 mm und einer Länge von 32 mm und zwei Anodenplatten aus Molybdänblech von einer Größe von je 15 × 30 mm. Die Abstände zwischen Kathode und Anode betrugen je 3 mm. Besondere Sorgfalt mußte darauf verwendet werden, die Kathode genau in der Mitte zwischen den Anodenplatten zu zentrieren. Zu diesem Zweck wurden Kathode und Anode auf *einem* Glasfuß montiert, weil bei der Montage auf mehreren Füßen bei dem Einschmelzen der Füße in den Glasballon keine einwandfreie Zentrierung der Kathode zwischen den Anoden möglich ist. Die Anodenplatten hatten genügend Steifigkeit und verbogen sich auch bei starkem Glühen nicht. Ein Beweis dafür, daß die Anordnung vollständig symmetrisch gebaut war und mechanisch so stabil, daß sie durch das Glühen während des Entgasungsprozesses keine Änderung erfuhr, wurde durch elektrische Messungen erbracht. Es zeigte sich, daß bei Aufnahme der Stromspannungscharakteristik des Versuchsrohres, bei der die eine Platte als Steuer-, die andere als Anodenplatte arbeitet, die Platten gegeneinander kommutiert werden können, ohne eine Änderung der Charakteristik herbeizuführen. Ein weiterer Beweis ist der, daß bei den Kurvenaufnahmen für den Fall $e_{st} = e_a$, Steuerplattenspannung = Anodenspannung, die dazugehörigen Ströme gleich groß sind, $i_{st} = i_a$, Steuerplattenstrom = Anodenstrom. Diese Schnittpunkte von Steuerplattenstrom und Anodenstrom können bei allen folgenden Kurven verfolgt werden und liegen jedesmal bei dem Wert $e_{st} = e_a$.

Das Pumpaggregat, an dem das Rohr entgast wurde, bestand aus einer Ölpumpe (Firma Leybold, Köln), aus einer Diffusionspumpe aus Quarz (Firma Hanff & Buest, Berlin) und einer **Langmuirschen** Kondensationspumpe aus Glas, mit welcher Drucke bis unter $1 \cdot 10^{-6}$ mm Hg-Säule erreicht wurden. Die Druckkontrolle geschah durch ein **MacLeodsches** Manometer, mit dem sich Drucke bis $1 \cdot 10^{-6}$ mm einwandfrei messen lassen. Drucke, kleiner als $1 \cdot 10^{-6}$ mm kann man nur aus der vorhandenen Adhäsion des Quecksilbers in der Kuppe der Kapillare schätzen. Zwischen dem Pumpaggregat und dem Versuchsrohr befand sich eine Falle mit flüssiger Luft.

Die Entgasung des Rohres geschah in der Weise, daß zunächst über das Versuchsrohr ein elektrischer Ofen gestülpt wurde, der die Glaswände bis zu einer Temperatur von 350° erhitzte.

Die Wolframkathode wurde, beginnend mit einer Temperatur von etwa 800° auf 2500°, langsam durch Stromdurchgang erhitzt. Dann wurden die Anoden durch Elektronenbombardement langsam erwärmt, bis sie je eine Belastung von 25 mA · 1700 Volt = 42,5 Watt hatten, sie erreichten dabei eine Rotglut von etwa 1300°.

Reinigung und Herstellung der verwendeten Gase

Die für die Versuche verwendeten Gase wurden z. T. in Stahlbomben bzw. Glasgefäßen bezogen, z. T. selbst hergestellt. Die von außerhalb bezogenen Gase mußten von ihren Restbestandteilen gereinigt werden.

Das *Argon* wurde von der Firma C. Linde in einer Stahlbombe bezogen und enthielt $^1/_2$ Proz. Stickstoffbeimengung. Da diese Verunreinigung äußerst gering ist und insbesondere bei den verwendeten kleinen Drucken von maximal 0,01 mm Hg-Säule nur ein sehr kleines Volumen darstellt, ließ sie sich auf bequeme Weise durch einen glühenden Wolframfaden beseitigen. Nach den Untersuchungen von **Langmuir**[1]) verbinden sich bei Drucken zwischen 0,075 und 0,0020 mm Hg-Säule die von dem Wolframfaden verdampften Wolframatome mit den Stickstoffmolekülen zu Wolframnitrid (WN_2). Auf diese Weise werden Stickstoffatome gebunden, und es tritt eine Gasbeseitigung ein, die abhängig ist von der Oberfläche des Wolframfadens und von seiner Temperatur, und die in gleichen Zeiten gleich groß ist.

---

[1]) I. **Langmuir**, Journ. Am. Chem. Soc. 35. S. 931. 1917; Ztschr. anorg. Chem. 85. S. 261. 1914.

Der zur Beseitigung der Stickstoffreste dienende Wolframfaden wurde mit dem Versuchsrohr auf eine Pumpgabel gesetzt und in gleicher Weise entgast, wie das Versuchsrohr selbst. Der Wolframfaden hatte einen Durchmesser von 0,2 mm und eine Länge von 40 mm, d. h. also eine Oberfläche von 0,25 mm². Nach der Tabelle von Langmuir vermag ein solcher Faden in der Minute bei einer Temperatur von etwa 2700° K etwa 0,25 mm³ Stickstoff zu beseitigen. Bei einem vorhandenen Gefäßvolumen von etwa 3000 cm³ und einem Argondruck von 0,05 mm Hg-Säule ist bei einer Beimengung von $^1/_2$ Proz. 1 mm³ Stickstoff in der Leitung vorhanden; d. h. also innerhalb von 4 Minuten müßte der Stickstoff beseitigt sein. Um eine genügende Sicherheit zu haben, wurde der Wolframfaden etwa 30 Min. geglüht.

Das im Gasballon bezogene *Helium* enthielt etwa 5 Proz. Stickstoffbeimengung. Diese Verunreinigung ist durch die beschriebene Methode von Langmuir nicht mehr so leicht zu beseitigen, zumal die hier gebrauchten Drucke etwa 10mal so groß sind, wie bei den Untersuchungen mit Argon. Demnach hätte dann der Wolframfaden 400 Minuten brennen müssen, bis er die Stickstoffmoleküle gebunden hat. Es war deshalb notwendig, zur Reinigung des Heliums eine andere Methode zu benutzen. Nach den Untersuchungen von Soddy¹) absorbiert Calcium, wenn man es zum Verflüchtigen bringt, Gasreste in einem Gas bei geringem Druck von höchstens einigen Millimetern Quecksilbersäule. Er fand, daß eine ganze Reihe chemischer aktiver Gase von dem Calcium absorbiert werden. Kidner und Dushman²) bestätigten seine Untersuchungen durch Absorptionsmessungen von Wasserstoff, der sich gewöhnlich am schwersten beseitigen läßt. Diese Methode wurde ausgebaut zur Reinigung der Edelgase von fremden Beimengungen. Clough³) baute ein Entladungsrohr aus einer Wolframkathode und einer Calciumanode und brachte mittels Lichtbogens das Calcium zur Verflüchtigung, wobei es die

---

1) F. Soddy, Proc. Roy. Soc. London 78. S. 429. 1907.

2) C. A. Kidner u. S. Dushman, Gen. Elektr. Rev. 24. 457. 1921.

3) J. H. Clough, Patent Nr. 1208597, 1917.

chemisch-aktiven Gase absorbierte und die Edelgase in reinem Zustand zurückließ. Auf ähnliche Weise wurde im vorliegenden Falle die Reinigung des Heliums vorgenommen. In einem Glasgefäß war ein Glasfuß eingeschmolzen, auf dem eine Wolframkathode und eine Anode montiert waren. Der Durchmesser der Wolframkathode betrug 0,2 mm, ihre Länge 40 mm. Die Anode einen Durchmesser von 5 mm und eine Länge von 40 mm. Die Anode bestand aus Nickelblech von einer Stärke von 0,1 mm, auf das kleine Calciumstücke dicht beieinander aufgeschweißt waren. Diese Herstellung der Calciumanode war ein Behelfsmittel, da Calcium nur in kleinen Raspelstücken im Handel erhältlich ist. Das Reinigungsgefäß an dem außerdem noch ein U-Rohr als Manometer angebracht war, wurde auf der einen Seite mit dem Heliumballon verbunden und auf der anderen Seite mit der bereits für die Argonmessungen benutzten Apparatur. Nachdem die Hähne geöffnet waren und das MacLeod einen Druck von $1 \cdot 10^{-6}$ mm Hg-Säule anzeigte, wurden die Elektroden entgast. Die Wolframkathode wurde durch Stromdurchgang auf schwache Rotglut geglüht. Dabei zeigte sich eine sehr starke Gasabgabe, die ihren Grund darin hatte, daß die Glaswände des Reinigungsgefäßes nicht vorher entgast werden konnten und jetzt bei der Erwärmung ihrerseits Gas abgaben. Nach etwa 4 Stunden war bei einer Heizstromstärke des Wolframfadens von 2,5 Amp. ein Vakuum von $1 \cdot 10^{-8}$ mm Hg-Säule erreicht. Die Temperatur des Fadens ließ sich nur sehr schwer feststellen, da der Faden vollkommen von der Anode umgeben war und durch die Lichtreflexion an den Metallwänden heller erschien, als er in Wirklichkeit war. Als Anhaltspunkt möge dienen, daß er bei einer Temperatur von 2300° eine Heizstromstärke von etwa 4,4 Amp. verbrauchte. Jetzt wurde die Heizstromstärke allmählich auf 2,8 Amp. gesteigert, die Fadenspannung betrug dabei 4,5 Volt. Wieder war eine starke Gasabgabe festzustellen. Langsam begann die Anode lediglich durch die Erwärmung durch den Wolframfaden zu glühen, und das Calcium verflüchtigte sich. Nach etwa 30 Minuten zeigten die Gefäßwände einen leichten grauschirmenden Metallbeschlag, und die Pumpe erreichte einen Druck von $1 \cdot 10^{-6}$ mm Hg-Säule. Es war also anzunehmen, daß die in dem Nickel und in dem Calcium vorhandenen okkludierten Gase frei geworden und von der Pumpe weggesaugt worden waren. Darauf wurde die Calciumverflüchtigung durch Ausschalten des Wolframfadens unterbrochen, und durch kurzzeitiges Öffnen des Hahnes ein Druck von 10 mm Helium in das Reinigungsgefäß eingefüllt. Die Druckkontrolle geschah durch ein U-förmiges Manometer an dem Reinigungsgefäß. Darauf wurde der Wolframfaden wieder eingeschaltet und schätzungsweise auf dieselbe Temperatur gebracht wie vorher. Die Stromstärke betrug jetzt 4,0 Amp. Die Fadenspannung 4,5 Volt. Langsam setzte sich die Calciumverflüchtigung durch das Glühen im Edelgas fort und hatte nach etwa 2 Stunden das Glasgefäß mit einem dichten schwarzen Metallbeschlag belegt. Der Druck war etwa um $^1/_2$ mm gestiegen. Durch Öffnen des Hahnes entstand in der Apparatur ein Druck von etwa 3 mm, der von der Pumpe bis auf 0,1 mm abgesaugt wurde. Jetzt wurde der Wolframfaden des Hilfsrohres geglüht, um etwa noch vorhandene Stickstoffreste zu beseitigen. Es zeigte sich jedoch nach 30 Minuten keine Druckveränderung, ein Beweis, daß die Reinigung durch das Calcium restlos alle Verunreinigungen beseitigt hatte. Die Messungen wurden nun bei Drucken zwischen 0,1 und 0,002 mm Hg-Säule vorgenommen.

Der Stickstoff wurde nach der Methode von Tiede[1]) selbst hergestellt. Nach den Untersuchungen von Tiede läßt sich Stickstoff in seiner reinsten Form darstellen durch Zersetzung der Alkali- oder Erdalkaliazide im Hochvakuum. Dieses Verfahren dient zur Darstellung des Gases in seiner reinsten Form und ist deshalb für die vorliegenden Zwecke besonders gut zu verwenden.

In ein 15 mm weites Rohr aus Jenaer Glas wurde etwa 1 g Natriumazid eingeschüttet, und das Rohr an die Apparatur angeschmolzen. Darauf wurde das Rohr mittels elektrischen Ofens langsam steigend bis auf 550° erhitzt, und die freiwerdenden Gase, die zum Teil auch aus dem Glas stammten, abgepumpt. Unter ständigem Pumpen wurde das Rohr etwa 2 Stunden lang auf einer Temperatur von 550° gehalten, wobei die Gasabgabe zeitweilig so stark war, daß der Erhitzungsprozeß unterbrochen werden mußte. Es war anzunehmen, daß dabei bereits eine geringe Zersetzung des Azids stattgefunden hat, denn die freiwerdenden Gase aus dem Glas und die Feuchtigkeiten hätten innerhalb von 20—30 Minuten abgesaugt sein müssen. Nach etwa 2 Stunden betrug der Druck in der Apparatur $1 \cdot 10^{-3}$ mm Hg-Säule. Jetzt wurde die Pumpe abgesperrt und die Temperatur des Rohres auf 560° erhöht. Es setzte eine plötzliche Zersetzung des Azids ein. Das Metall schlug sich in der Pumpleitung nieder und in der Apparatur war ein Druck von 120 mm Stickstoff vorhanden. Durch Schließen des Hahnes blieb in dem Ballon ein Vorrat von Stickstoff, während der übrige Teil durch Öffnen des Hahnes bis auf den notwendigen Druck von 0,065 mm Hg-Säule abgepumpt wurde.

---

[1]) E. Tiede, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. S. 1742—45. 1916.

Messungen mit dem Versuchsrohr

a) Aufnahmen der Stromspannungscharakteristiken

Mit dem im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Versuchsrohr wurden Messungen ausgeführt im Hochvakuum und bei Anwesenheit von Gasen. Die Aufnahmen der Stromspannungscharakteristiken, um die es sich zunächst handelt, geschah nach der in Fig. 1 skizzierten Schaltung.

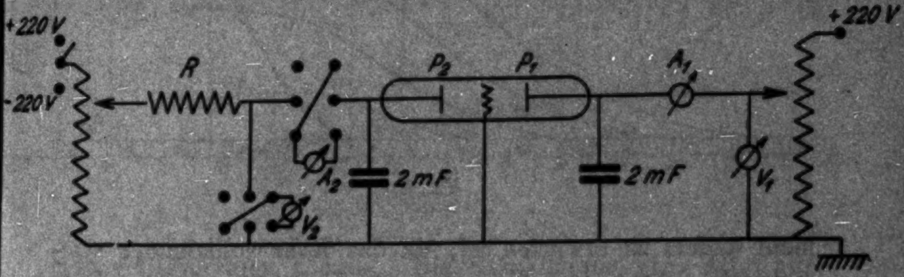


Fig. 1

Die Aufnahme der Charakteristiken geschah in der Weise, daß die eine Platte P_1 des symmetrisch gebauten Versuchsrohres als Anode arbeitete und eine konstante positive Anodenspannung bekam, während die andere Platte P_2 variable negative und positive Steuerspannungen erhielt. Dann wird bei negativer Steuerplattenspannung der Elektronenstrom zur Anode abgedrosselt, bei positiver Spannung verstärkt und es entstehen im Hochvakuum Steuerkurven, wie in Fig. 2 dargestellt. Die Anodenspannungen für die einzelnen Kurven betragen 20, 40, 60, 80 Volt, die Gitterspannungen variieren von -160 bis $+90$ Volt. Der Anodenstrom wächst mit steigender Steuerplattenspannung und erreicht für e_{st} = plus 50 Volt seinen höchsten Wert. Dieser Wert stellt aber nicht den Gesamtemissionsstrom dar, den der Faden liefert, sondern wie aus der Fig. 2 zu ersehen ist, geht für $e_{st} = e_a$ der gleiche Elektronenstrom auch zu der Steuerplatte über, was

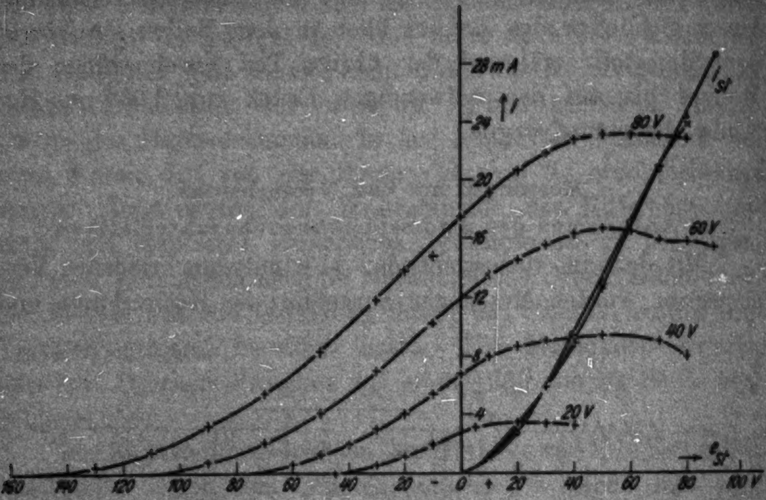


Fig. 2

nicht anders zu erwarten ist, da das Rohr vollkommen symmetrisch gebaut ist. Der Gesamtemissionsstrom ist selbstverständlich abhängig von der Heizstromstärke der Kathode.

Die Kurven in Fig. 6 stellen die auf Grund der Raumladung auftretenden Steuerkurven dar, wie sie von Wien, Rüchardt und anderen gemessen und von v. Laue theoretisch berechnet wurden. Die Platte P_2 des symmetrischen Systems steuert den zu der Platte P_1 fließenden Elektronenstrom. Dieses ist aber nur solange möglich, als eine Raumladung vorhanden ist. Fällt diese fort, so ist auch die Funktion der Steuerplatte gestört und die Steuerkurve ist nicht mehr vorhanden. Um die Raumladung in dem Versuchsrohr aufzuheben, wurden Gase in das Versuchsrohr eingefüllt und dieselben Stromspannungscharakteristiken aufgenommen. Die dann in dem Rohr vorhandenen Gasmoleküle werden durch die Elektronen ionisiert und die positiven Gasionen vermögen je nach ihrer Anzahl die Raumladung ganz oder teilweise zu neutralisieren. Die Anzahl der Gasionen ist im wesentlichen abhängig von dem Gasdruck, der in das Versuchsrohr eingefüllt wird. Ist der Druck gering, so werden nur wenige Gasionen vorhanden sein, die eine Neutralisierung der Raumladung hervorrufen können. Die Raumladung wird dann nur teilweise aufgehoben sein, solange sie aber noch vorhanden ist, wird auch die Steuerwirkung der Steuerelektrode noch vorhanden sein. Mit steigendem Gasdruck wird allmählich die Steuerelektrode ihre Steuerwirkung verlieren, der Elektronenstrom, der zu der Anode und Steuerplatte übergeht, wird immer größere Werte annehmen, bis für ganz bestimmte Druckwerte die positiven Ionen in genügender Anzahl vorhanden sind, um die Raumladung ganz aufzuheben. Zur Untersuchung dieser Vorgänge wurde Argon in das Versuchsrohr eingefüllt und die Stromspannungscharakteristiken bei Drucken von 0,0002, 0,0005, 0,0009, 0,002 und 0,004 mm Hg-Säule aufgenommen. Die erhaltenen Kurven sind in Fig. 3 dar-

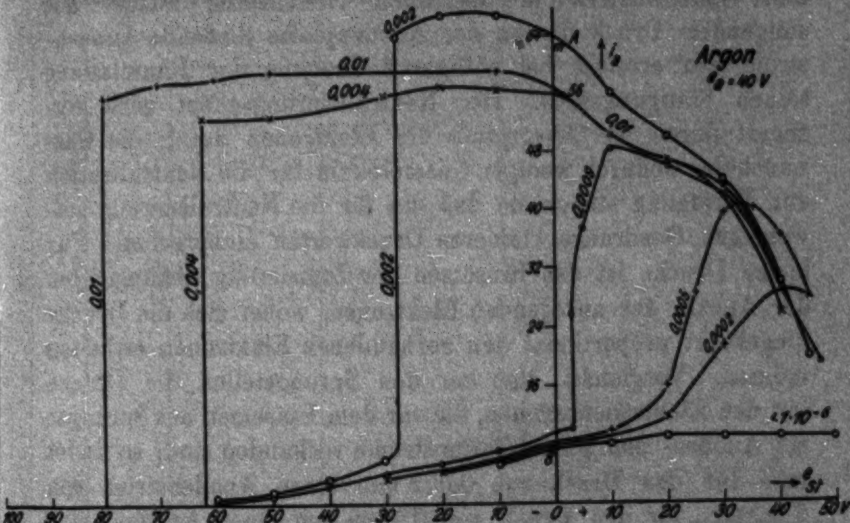


Fig. 3

gestellt. Die konstante Anodenspannung betrug $e_a = 40$ Volt, die Steuerplattenspannung variierte von -90 bis $+50$ Volt. Als Ordinate sind die Elektronenströme, als Abszisse die Steuerplattenspannungen aufgetragen. Die Kurven zeigen die Verhältnisse entsprechend den obigen Überlegungen. Durch Einfüllen von Argon in das Versuchsrohr findet infolge der Ionisierung des Gases eine Neutralisierung der Raumladung statt, die mit steigendem Druck die Steuerkurve allmählich in eine Gleichrichterkurve überführt. Gleichzeitig wächst mit steigendem Druck der zu der Anodenplatte fließende Anodenstrom und erreicht bei völliger Aufhebung der Raumladung seinen Sättigungswert. Der Neutralisierungseffekt wird verzögert durch die Absorption der Elektronen durch die Gasmoleküle, wodurch weniger Gasmoleküle für die Neutralisation zur Verfügung stehen, so daß die für die Neutralisierung notwendigen Gasdrucke kleineren Druckwerten entsprechen. Für kleine Drucke ist das Einsetzen der Ionisierung abhängig von der Anzahl der anregenden Elektronen, wobei sich die Drucke umgekehrt proportional den vorhandenen Elektronen verhalten müssen. Vergleicht man an den Sprungstellen die Drucke mit den Elektronenströmen, die vor dem Einsetzen des Sprunges als Anoden- und Steuerplattenströme vorhanden sind, so findet man für den Druck von 0,002 mm einen Anodenstrom von 6 mAmp., für den Druck von 0,0009 mm einen Anoden- plus Steuerplattenstrom von 11 mAmp. und (wenn man den Anstieg des Anodenstromes bei der Steuerplattenspannung von $+20$ Volt noch als einen Sprung bezeichnen darf) für den Druck von 0,0005 mm einen Anoden- plus Steuerplattenstrom von 24 mAmp., d. h. wenn die Drucke sich wie 1 : 1,8 zu 4 verhalten, verhalten sich die Elektronen, die für das Einsetzen der Ionisierung notwendig sind, wie 4 : 1,8 : 1. Das gleiche Ergebnis ist aus den folgenden Messungen zu entnehmen. Daß das Einsetzen der Anodenstromsprünge, also die Neutralisierung der Raumladung von der Heizung der Kathode unbeeinflußt ist, wurde durch Aufnahme der Sprungkurven bei variabler Heizung kontrolliert. In ganz entsprechender Weise wurden für die gleichen Argondrucke die Stromspannungscharakteristiken für Anodenspannungen von 20 und 60 Volt aufgenommen. Die Ergebnisse sind im Prinzip die gleichen wie bei der Anodenspannung von 40 Volt.

Die entsprechenden Stromspannungscharakteristiken wurden nun für zwei andere Gase aufgenommen, Stickstoff und Helium. Die Anodenspannungen blieben die gleichen, 20, 40 und 60 Volt. Die Drucke wurden für Stickstoff bis 0,06, für Helium bis 0,1 mm Hg-Säule gesteigert, um die Neutralisierung der Raumladung zu beobachten. Fig. 4 stellt die dem Argon entsprechenden Kurven für Stickstoff, Fig. 5 die für Helium dar.

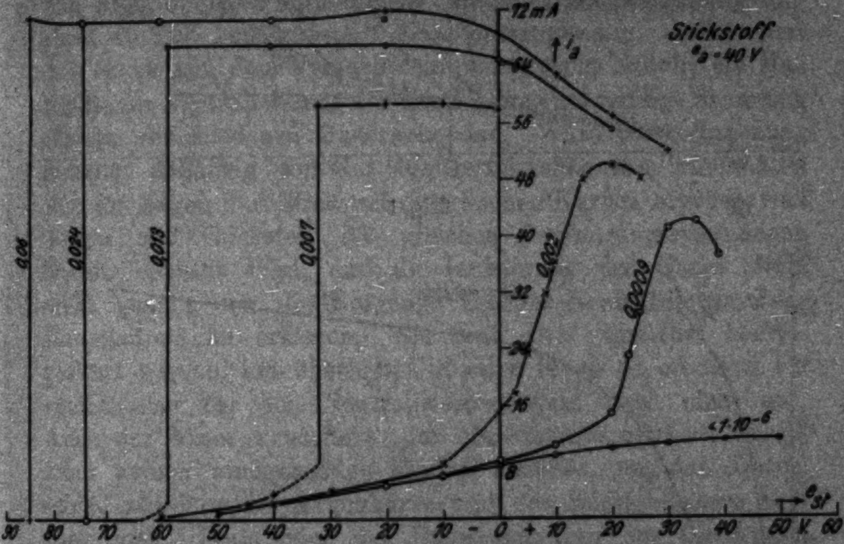


Fig. 4

Zu bemerken ist, daß die Aufnahme der Charakteristiken für Stickstoff Schwierigkeiten bot, da, wie bereits im vorigen Abschnitt erwähnt, der Wolframfaden Stickstoff absorbiert, so daß im Laufe einer jeden Meßreihe der Stickstoff Druck kleiner wurde. Um Fehler zu vermeiden, wurden die Kurven für Stickstoff sehr rasch aufgenommen, und die Sprungstellen unmittelbar nach der Messung des Druckes festgestellt, so daß diese den angegebenen Drucken entsprechen, während die Endpunkte der Kurven möglicherweise einem geringeren Druck entsprechen. Als Korrektur sei angeführt, daß in Fig. 4 vor und nach Aufnahme der Kurve der Druck von 0,007 auf 0,006, der von 0,013 auf 0,011, der von 0,024 auf 0,022, der von

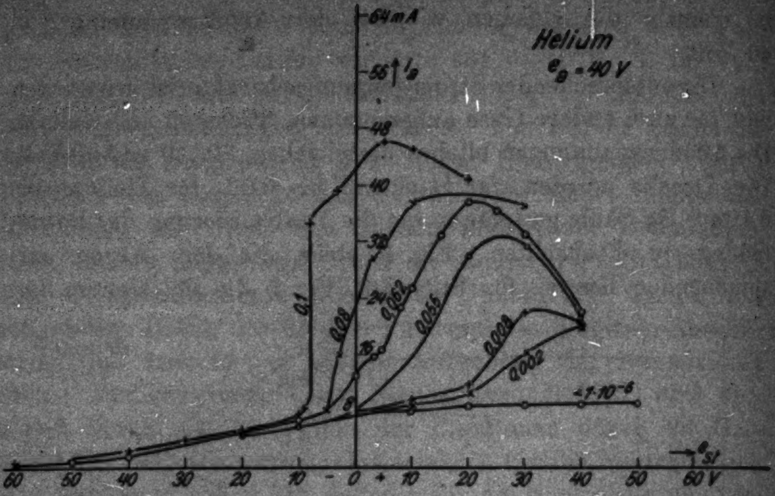


Fig. 5

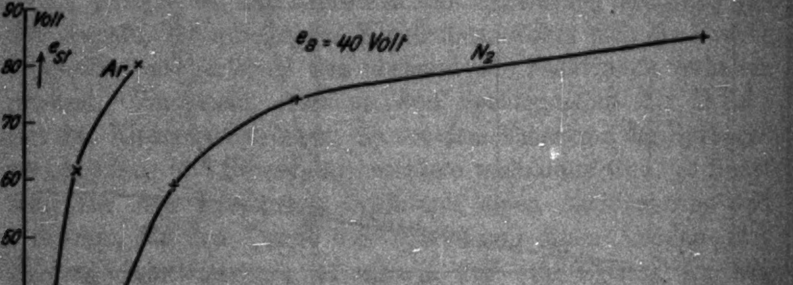


Fig. 6

0,06 auf 0,058 mm gefallen war. Die übrigen Drucke blieben während der Meßreihe unverändert. Betont sei nochmals, daß die Sprungstellen von diesen Druckänderungen nicht betroffen sind.

Die Kurven für Stickstoff und Helium entsprechen in allem bisher Gesagten den Charakteristiken für Argon. Auffallend ist, daß die Neutralisierung der Raumladung bei Stickstoff und Helium erst bei höheren Drucken erfolgt, als bei Argon. Um die Unterschiede in dem Verhalten der beiden Gase besser an das Licht zu ziehen, wurden in Fig. 6 die Steuerplattenspannungen, bei denen die Anodenstromsprünge stattfinden, in Abhängigkeit von dem Gasdruck für Argon und Stickstoff aufgetragen. Die Werte für die Kurven sind aus den Figg. 3 und 4 entnommen. Da die Anodenspannnng konstant 40 Volt beträgt, stellt die Steuerspannung, multipliziert mit einem von dem Versuchsrohr abhängigen Faktor, ein Maß für die zur Neutralisierung der Raumladung notwendige Spannung für die verschiedenen Gasdrucke dar. Wäre diese Spannung lediglich abhängig von der Ionisierungsspannung, so müßten sich für Argon und Stickstoff die gleichen Kurven ergeben, weil Argon und Stickstoff die gleichen Ionisierungsspannungen haben. Daraus folgt, daß die Ionisierung des Gases allein nicht genügt, um die Vorgänge bei der Neutralisierung der Raumladung zu erklären. Sie muß zwar zunächst herbeigeführt werden, um überhaupt positive Ionen zu erhalten, sie reicht aber für den Neutralisierungseffekt noch nicht aus. Auch der Absorptionseffekt, der oben bereits erwähnt wurde, kann keinen maßgebenden Einfluß ausüben, um den Unterschied zwischen der Argonkurve und der Stickstoffkurve hervorzurufen. Denn nach den Untersuchungen von Lenard[1]) Robinson[2]), Meyer[3]) und Ramsauer[4]) sind die absorbierenden Querschnitte für Argon größer als für Stickstoff. Demnach hätte sich gerade ein umgekehrtes Verhalten der beiden Gase ergeben müssen. Es bleibt schließlich zu erwägen, ob nicht das Atomgewicht und damit die Masse der Gasmoleküle die ausschlaggebende Rolle für das verschiedenartige Verhalten der beiden Gase spielt. Es vermögen positive Ionen die Raumladung erst dann vollkommen zu neutralisieren, wenn die

---

1) P. Lenard, Ann. d. Phys. **12**. S. 714. 1903.

2) P. E. Robinson, Ann. d. Phys. **31**. S. 769. 1910.

3) E. Meyer. Ann. d. Phys. **64**. S. 451. 1921.

4) C. Ramsauer, Ann. d. Phys. **64**. S. 513. 1921; **66**. S. 546. 1921 und Jahrb. d. Radioakt. und Elektr. **19**. S. 345. 1922.

Dichte der positiven Ionen gleich ist der Dichte der Elektronen in der Raumladungswolke. Es verhält sich die Masse des Argonatoms zu der Masse des Stickstoffatoms wie etwa 3 : 1. Das heißt, es ist für Stickstoff der dreifache Druck notwendig, um eine völlige Neutralisierung der Raumladung herbeizuführen gegenüber Argon. Vergleicht man unter diesem Gesichtspunkt in Fig. 6 die Argonkurve mit der Stickstoffkurve, so findet man, daß in der Tat bei gleichen Steuerplattenspannungen e_{st} die Sprünge der Stickstoffkurven bei dreimal so großen Druckwerten erfolgen, wie die Sprünge der Argonkurven. Das gleiche gilt für Stickstoff- und Argonkurven für $e_a =$ 60 Volt. Zwischen der Argon- und Heliumkurve besteht für gleiche Steuerplattenspannungen eine größere Differenz als es nach den Massenverhältnissen zu erwarten wäre. Während die Massen sich wie 10 : 1 verhalten, verhalten sich die Sprungwerte wie 1 : 50. Das hat aber darin seinen Grund, daß die Ionisierungsspannung von Helium höher liegt, als die für Argon, so daß der Faktor 50 sich zusammensetzt aus dem Einfluß der Masse und der Ionisierungsspannung.

b) Aufnahme der Gleichrichterkurven

Nachdem nun die Neutralisierung der Raumladung durch positive Gasionen mittels der Stromspannungcharakteristiken vollständig beobachtet und erklärt worden ist, soll im folgenden die auf Grund der Aufhebung der Raumladung entstehenden Gleichrichterkurven aufgenommen werden. Diese entstehen, wenn die beiden Platten entgegengesetzt gerichtete gleich große Spannungen erhalten. Diese Spannungen können Gleichspannungen und Wechselspannungen sein. Die für die Gleichspannungsmessungen verwendete Schaltung zeigt Fig. 7a, in der die beiden Anodenspannungen mittels Potentiometers gleich große entgegengesetzt gerichtete Werte erhalten. Die für die Wechselspannungsmessung verwendete Schaltung zeigt Fig. 7b, die die gewöhnliche Gleichrichterschaltung darstellt. Zunächst wurden mit den beiden Schaltungen die Gleichrichterkurven im Hochvakuum aufgenommen. Füllt man nun Argon mit steigendem Druck in das Rohr ein, so springt bei einem bestimmten Spannungswert der Anodenstrom von kleinen Werten zu einem Sättigungswert. In Fig. 8 sind diese Sprungkurven für die Wechselspannungsschaltung wiedergegeben. Beide Figuren bestätigen das an Hand der Charakteristiken aufgestellte Gesetz. Die Sprünge treten mit steigendem Druck bei kleineren Spannungswerten ein, die vor den Sprüngen gemessenen Elektronenströme verhalten sich umgekehrt wie die Druckwerte. Für kleine Drucke ist also die Aufhebung der Raumladung abhängig von dem durch das Rohr fließenden Elektronenstrom und demnach bedingt durch die Konstruktion des Rohres. Bei höherem Druck 0,018 mm Hg-Säule ist die für die Neutralisation der Raumladung notwendige Spannung gleich der Ionisierungsspannung für Argon = 17,5 Volt, so daß bei weiterer Erhöhung des Druckes auf 0,028 mm keine Ver-

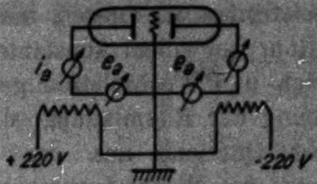


Fig. 7a

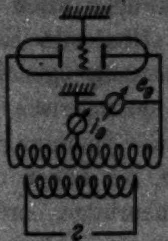
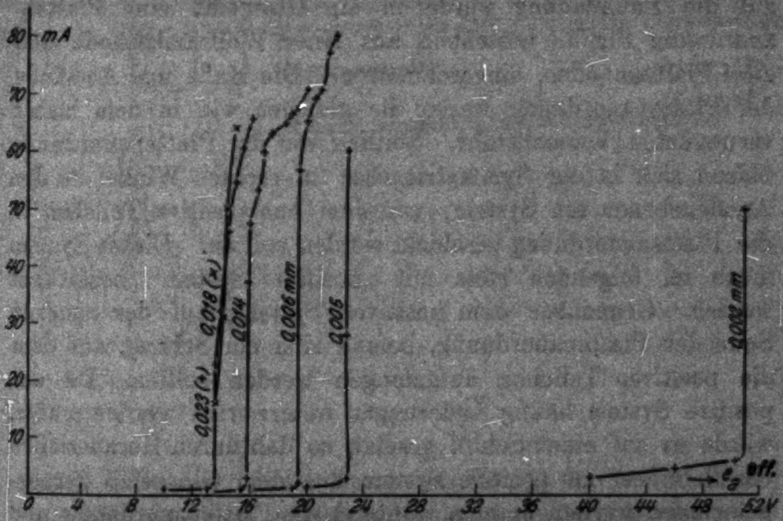


Fig. 7b



Gleichgerichteter Strom bei verschiedenen Argondrucken

Fig. 8

ringerung der Spannung mehr eintreten kann. Die in Fig. 8 entsprechenden Spannungen für die Neutralisierung der Raumladung sind kleiner, weil die Spitzenspannungen des Wechselstromes höher liegen, als die gemessenen Effektivwerte. Die Spitzenwerte lösen aber bereits die Ionisierungseffekte aus. Der vorliegende Effekt bietet eine bequeme Methode, um Spitzenspannungen von Wechselströmen zu messen, indem bei einem symmetrisch gebauten Rohr bei einem konstanten Gasdruck die Spannungen für Gleich- und Wechselstrom gemessen werden, bei denen die Aufhebung der Raumladung, d. h. die Anodensprünge, erfolgen. Der Quotient aus den beiden Spannungen gibt dann die Spitze des Wechselstromes, die für den vorliegenden Fall im Mittel 1,3 beträgt.

Beeinflussung der Raumladung durch einen positiven Strom

Für die Untersuchung des Einflusses des positiven Stromes auf die Raumladung wurde in ein Glasgefäß eine Plattenanordnung Fig. 1, bestehend aus einer Wolframkathode und zwei Plattenanoden, eingeschmolzen. Die Maße und Abstände der Plattenanordnung waren die gleichen wie in dem bisher verwendeten Versuchsrohr. Seitlich von der Plattenanordnung befand sich in der Symmetrieachse im rechten Winkel zu den Anodenebenen ein System, von dem aus positive Teilchen in die Plattenanordnung geschickt werden sollten. Dieses System möge im folgenden stets mit „positives System“ bezeichnet werden. Gegenüber dem positiven System, auf der anderen Seite der Plattenanordnung, befand sich ein Schirm, auf dem die positiven Teilchen aufgefangen werden sollten. Da das positive System häufig Änderungen unterworfen werden mußte, wurde es auf einen Schliff gesetzt, so daß durch Herausziehen des Schliffes das positive System aus dem Glasgefäß herausgenommen werden konnte, während die Plattenanordnung und der Schirm in dem Glasgefäß fest eingeschmolzen blieben. Die Schwierigkeit, die Dämpfe der für den Schliff notwendigen Fette von dem Versuchsrohr fernzuhalten, wurde nach der Methode von Spanner überwunden, indem zwischem dem Schliff und dem eigentlichen Glasgefäß ein Gefäß angeschmolzen war, in das flüssige Luft eingegossen werden konnte. Es wurden verschiedene Ausführungen dieses Versuchsrohres hergestellt, von denen erst das dritte einwandfrei arbeitete (Fig. 9). Bei diesem bestand das positive System aus einem Glühdraht und drei Diaphragmen. Dieser Glühdraht hatte eine Platiniridiumseele von einem Durchmesser von 0,18 mm und einer Länge von 10 mm, die in eine feine Kapillare aus Kaliglas eingezogen war und mit dem Glas verschmolzen war. Auf diese Weise entstand eine Glaskathode von einem Durchmesser von etwa 1 mm. Durch das Heizen der Platiniridiumseele wird das Glas genügend erwärmt und emittiert positive Ionen. Das erste Diaphragma bestand aus zwei Molybdändrähten von einem Durchmesser von 1 mm und einer Länge von je 7 mm. Der Abstand zwischen den beiden Drähten betrug 4 mm. Das zweite und dritte Diaphragma bestand aus je zwei Molybdänstreifen von einer Breite von 2 mm und einer Länge von 9 mm, die einen Spalt von 2 und 3 mm bildeten. Die Abstände zwischen Diaphragma 1 und 2 und 2 und 3

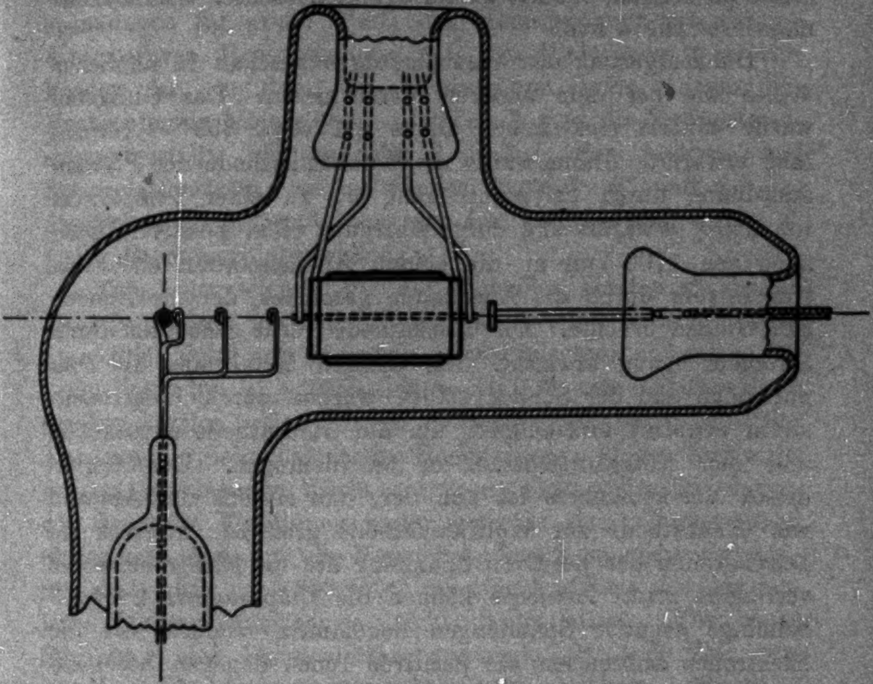


Fig. 9

betrugen 8 und 10 mm. Der Abstand zwischen Diaphragma 3 und Plattenanordnung war 6 mm. Das positive System war auf dem Schliff so montiert, daß es im rechten Winkel zu den Anodenebenen stand, und daß Mitte-Glaskathode, Mitte-Diaphragma und Wolframkathode in einer Geraden liegen. Der auf der anderen Seite der Plattenanordnung befindliche Metallschirm hatte gleichfalls einen Abstand von 6 mm und stand im rechten Winkel zu der Symmetrieachse. Sein Durchmesser betrug 4 mm.

Die Entgasung des Versuchsrohres geschah in ähnlicher Weise wie bei dem anderen Versuchsrohr. Das Glasgefäß wurde mittels elektrischen Ofens auf etwa 350° 1 Stunde lang erwärmt. Dann wurde die Wolframkathode der Plattenanordnung durch Stromdurchgang bis zu einer Temperatur von 2500° erwärmt und durch Anlegung einer positiven Spannung von 1700 Volt an die beiden Anodenplatten ein Elektronenstrom durch die Anordnung geschickt, der die Anoden zum Glühen brachte. Die Glaskathode wurde gleichfalls durch Stromdurchgang erwärmt. Die übrigen Metallteile, die Diaphragmen und der Schirm selbst, wurden durch Elektronenstrom erwärmt und entgast, um die Glaskathode zu schonen und den Entgasungsprozeß zu beschleunigen. Der Vorteil dieses Versuchsrohres ist nun der, daß erstens der Abstand von Glaskathode zur Wolframkathode groß ist, wodurch ein Durchgreifen der positiven Spannung auf die Elektronenwolke verringert wird. Zweitens können die Diaphragmen 2 und 3 beliebige negative Spannungen bekommen, wodurch sie die Elektronen abbremsen, die positiven Ionen dagegen beschleunigen, drittens kann quer durch die Anordnung zwischen Glaskathode und Metallschirm ein Feld e_k gelegt werden, so daß die Möglichkeit gegeben ist, das Vorhandensein des positiven Stromes an dem Metallschirm nachzuweisen. Der positive Strom, der von der Gaskathode zu dem Metallschirm geschickt wurde, verläuft für kleine Anodenspannungen diffus. Er läßt sich jedoch zusammendrängen durch ein Gegenfeld, das durch die positive Anodenspannung geschaffen wurde.

Die Aufnahme der Stromspannungscharakteristik unter Einfluß des positiven Stromes wurde nun in folgender Weise vorgenommen: Die Wolframkathode wurde auf 2300° geheizt, sie hatte dabei eine Heizstromstärke von 4,4 Amp. Die konstante Anodenspannung betrug $e_a = +20$ Volt, die Steuerplattenspannung war variabel. Zunächst wurde die Charakteristik aufgenommen, ohne daß die Glaskathode geheizt war. Dabei wurde die Hochspannung e_h durch eine Taste *T* ein- und ausgeschaltet. Sie betrug für die 3 Meßreihen 700, 1350 und 2000 Volt. Die Diaphragmen 2 und 3 lagen an − 220 Volt. Es stellte sich heraus, daß bei positiven Steuerplattenspannungen für große Werte der Hochspannung ein Einfluß der positiven Hochspannung auf den Elektronenstrom vorhanden ist, so daß der Anodenstrom beim Tasten der Hochspannung kleiner wird. In Tab. 1 sind die Meßwerte zusammengestellt. Es bedeutet i_a und i_{st} den Anoden- und Steuerplattenstrom bei geöffneter Taste *T*, i_a' und i_{st}' den Anoden- und Steuerplattenstrom bei geschlossener Taste *T*. e_{st} ist die Steuerplattenspannung.

Tab. 1 ist wichtig für die folgenden Kurvenaufnahmen. Es geht daraus hervor, daß für die positive Hochspannung $e_h = 2000$ Volt nur negative Steuerplattenspannungen bis − 20 Volt, für $e_h = 1350$ bis − 10 Volt reine Meßresultate ergeben können. Bei höheren positiven Spannungen wird der Anodenstrom beim Tasten der Hochspannung kleiner und wirkt dem zu erwartenden Effekt entgegen; ganz abgesehen davon, daß dann die Elektronen nicht mehr in dem Plattensystem eingesperrt sind, und die Versuchsbedingungen nicht einwandfrei sind. Für $e_h = 700$ Volt war eine Abnahme des Anoden- bzw. Steuerplattenstromes nicht festzustellen. Für diese Spannung sind Steuerplattenspannungen bis + 30 Volt verwendbar. Für höhere Spannungen nur bis − 10 bzw. − 20 Volt. — Wird jetzt die Glaskathode geheizt und die Stromspannungscharakteristik punktweise bei ein- und ausgeschalteter Hochspannung aufgenommen, so gehen bei eingeschalteter Spannung die positiven Ionen durch die Raumladungswolke hindurch, heben sie zum Teil auf, und es ist ein Ansteigen des Elektronenstromes festzustellen. In Tab. 2 ist unter i_a' und i_{st}' der durch die Anwesenheit von positiven Ionen erhöhte Elektronenstrom gegenüber i_a und i_{st} eingetragen. Δi ist der Zuwachs des Elektronenstromes, also

$$\Delta i = (i_a' + i_{st}') - (i_a + i_{st}).$$

Tabelle 1

	$e_h = 2000$ V		$e_h = 1350$ V				$e_h = 700$ V			
e_{st} i. V.	i_a $3\cdot10^{-5}$ A	i_a' $3\cdot10^{-5}$ A	i_a $3\cdot10^{-5}$ A	i_a' $3\cdot10^{-5}$ A	i_{st} $3\cdot10^{-5}$ A	i_{st}' $3\cdot10^{-5}$ A	i_a $3\cdot10^{-5}$ A	i_a' $3\cdot10^{-5}$ A	i_{st} $3\cdot10^{-5}$ A	i_{st} $3\cdot10^{-5}$ A
−40	20	20								
−30	36	36								
−20	58	58	69,5	69,5			60	60		
−10	85	84	87,5	87,5			89	89		
0	113	106	118,5	117,5	3	3	120	120	3	3
+10			136,5	134,5	60,5	58,5	139	139	57	57
+20			135	132	137	135	135	135	137	137
+30							135	135		

Tabelle 2

	$e_h = 2000$ V			$e_h = 1350$ V			$e_h = 700$ V				
e_{st} i.V.	i_a $3\cdot10^{-5}$ A	i_a' $3\cdot10^{-5}$ A	Δi $3\cdot10^{-5}$ A	i_a $3\cdot10^{-5}$ A	i_a' $3\cdot10^{-5}$ A	Δi $3\cdot10^{-5}$ A	i_a $3\cdot10^{-5}$ A	i_a' $3\cdot10^{-5}$ A	i_{st} $3\cdot10^{-5}$ A	i_{st}' $3\cdot10^{-5}$ A	Δi $3\cdot10^{-5}$ A
−70	2	4,5	2,5	1,5	3,5	2,0	2,0	3,2			1,2
−60	6,5	11	4,5	5,5	8,5	3,0	6,0	8,5			2,5
−50	13,5	19	5,5	12,5	16	3,5	13,5	16,5			3,0
−40	24	30	6,0	24	27,5	3,5	24	27,5			3,5
−30	40,5	47	6,5	40,5	44	3,5	41	44,5			3,5
−20	63	70	7,0	63,5	68,5	5,0	62	66			4
−10	91,5	(97)	(5,5)	93	98,5	5,5	91	96			5
0	124	(118)	(−6)	123	(123)	(0)	121,5	126,5	4		5
+10							144	146,5	58	60,5	5
+20							135	138	135	138	6

e_{st} bedeutet wieder die Steuerplattenspannung. Die auf Grund der Tab. 1 nicht einwandfreien Meßpunkte sind in Klammern gesetzt. Die Kurvenaufnahmen wurden unter gleichen Versuchsbedingungen ausgeführt wie bei den vorangehenden Messungen.

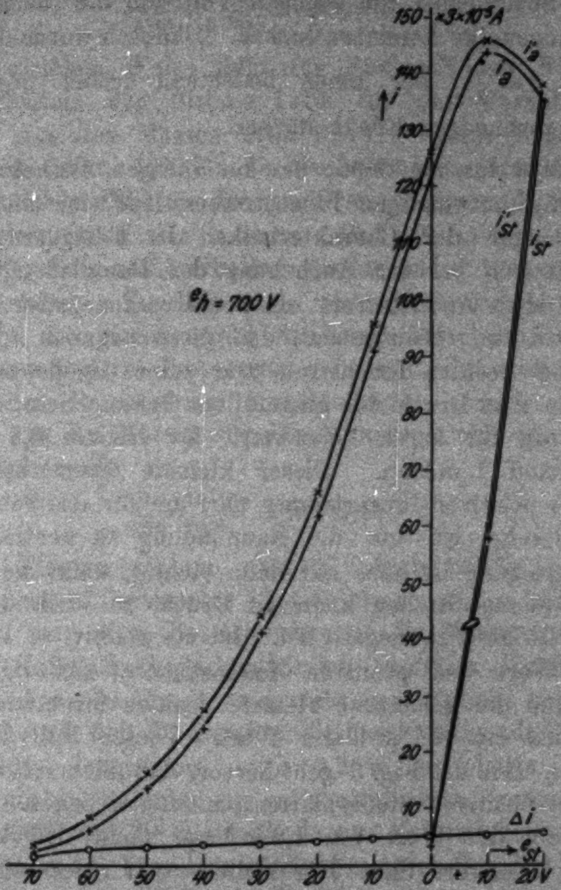


Fig. 10

Die Werte i_a, i_a' und $\varDelta i$ sind in Fig. 10 in Abhängigkeit von der Steuerplattenspannung e_{st} aufgetragen. Daß der vorliegende Effekt gering ist gegenüber den Messungen von Prinz[1]) hat darin seinen Grund, daß bei der vorliegenden

---

[1]) D. Prinz, Dissert. Berlin 1924.

Anordnung die positive Spannung groß sein muß, um die Ionen in das Plattensystem hereinzubekommen. Da sich bei Prinz die Glaskathode innerhalb des Anodenzylinders befand, genügten Spannungen von wenigen Volt, um die Ionen in die Raumladungswolke hereinzuschicken. Dadurch wurde die Konzentration $c = \frac{i}{e \cdot v}$ der Ionen bedeutend größer und somit auch der vorhandene Effekt stärker.

Ein Maß für die Größe des zur völligen Aufhebung der Raumladung notwendigen Ionenstromes läßt sich auf Grund der Messungen der Charakteristiken in Edelgasen finden. Dort stellt sich bei der Aufhebung der Raumladung gleichzeitig mit dem Anodenstrom ein positiver Ionenstrom zu der Steuerplatte ein, vorausgesetzt, daß diese negative Spannung hat. Dieser positive Ionenstrom war seiner Größe nach abhängig von dem Druck des eingefüllten Gases. Sein kleinster Wert betrug für Argon 1,8 mAmp., für Helium 0,8 mAmp., für Stickstoff 1 mAmp. Dieser kleinste Wert stellt die Größe des positiven Ionenstromes dar, die für das betreffende Gas notwendig ist, um die Raumladung zu neutralisieren. Diese Überlegung ist aber nur dann richtig, wenn die Steuerplattenspannung für den kleinsten Druck, bei dem die erste Sprungstelle auftritt, negativ ist. Ist sie positiv, so kann der kleinste Wert des positiven Ionenstromes nicht gemessen werden, und der gemessene kleinste positive Stromwert ist in Wirklichkeit ein viel größerer Wert. Dieser Fall liegt für Argon vor. Aus der Fig. 3 geht hervor, daß die ersten Sprungstellen bei positiven Steuerplattenspannungen liegen. Infolgedessen stellt der Wert von 1,8 mAmp. nicht den kleinsten positiven Ionenwert dar. Für Helium und Stickstoff stellen die gemessenen Werte von 0,8 mAmp. und 1 mAmp. wirklich die kleinsten Werte dar, da, wie aus Fig. 4 zu ersehen ist, für diese Gase die ersten Sprünge bei negativen Steuerplattenspannungen erfolgen. Für diese Gase müssen sich auf Grund der vorangehenden Rechnung die positiven Ionenströme zu den Elektronenströmen verhalten wie die Wurzel aus der Masse des Elektrons zu der Wurzel aus der Masse des Gasatoms, da die verwendeten Spannungen gleich groß sind. Nun beträgt für Helium der positive Steuerplattenstrom

0,8 mAmp., der Anodenstrom 52 mAmp., d. h. die Ströme verhalten sich wie 1:65, die Wurzeln aus den Massen verhalten sich wie

$$\frac{6{,}6 \cdot 10^{-24}}{8{,}98 \cdot 10^{-28}} = \text{etwa } 85:1\,.$$

In der gleichen Weise folgt für Stickstoff aus Fig. 4 für das Verhältnis der Ströme 1:59 für das Verhältnis der Wurzeln aus den Massen etwa 50:1. Dieses Ergebnis ist ein Beweis dafür, daß für die Aufhebung der Raumladungen die räumlichen Dichten der positiven Ionen und der Elektronen gleich groß sein müssen. Daß für Argon ein derartiges Ergebnis nicht erhalten werden kann, ist bereits dargelegt worden. Es läßt sich aber auch auf Grund der Messungen für Helium und Stickstoff berechnen, wie groß der kleinste positive Ionenstrom sein muß, der eine Neutralisierung der Raumladung herbeizuführen vermag. Da die Wurzeln aus den Massen für das Argonatom und das Elektron sich verhalten wie

$$\frac{6{,}6 \cdot 10^{-23}}{8{,}98 \cdot 10^{-28}} = \text{etwa } 270:1$$

und der Elektronenstrom etwa 60 mAmp. beträgt, muß der kleinste positive Ionenstrom eine Größe von 0,2 mAmp. haben. Überträgt man diese Bezeichnung auf die Messung mit dem von der Kaliglaskathode emittierten positiven Ionenstromes, so findet man, da das Atomgewicht von Kalium und Argon das gleiche ist, daß für gleich große beschleunigende Potentiale der positive Ionenstrom etwa 0,2 mAmp. hätte betragen müssen, um die Raumladung zu neutralisieren, wenn man annehmen darf, daß die Glaskathode nur Kaliumionen emittiert. Da nun aber das beschleunigende Potential für die positiven Ionen größer war, als das für die Elektronen, so ist die Größe von 0,2 zu multiplizieren mit der Größe

$$\sqrt{\frac{e_h}{e_a}} = \sqrt{\frac{2000}{20}} = 10\,.$$

Daraus ergibt sich, daß für das vorliegende System ein positiver Ionenstrom von etwa 2 mAmp. nötig ist, um die Raumladung vollständig aufzuheben. Dieser Strom kann aber nicht von einem Glühdraht von der verwendeten Art geliefert werden, sondern nur von einer ganz anders gestalteten Stromquelle, besonders da, wie die Messungen gezeigt haben, ein großer Teil der von dem Glühdraht emittierten Ionen zu den Platten abgelenkt werden und für die Neutralisation der Raumladung verloren gehen.

Zusammenfassung

1. Ein in einem symmetrisch gebauten Zweiplattenrohr eingefülltes Gas wird durch die durch das Rohr fließenden Elektronen ionisiert. Die so entstehenden Gasionen bewirken eine Verringerung bzw. Neutralisation der Raumladung.

2. Die Größe der Verringerung der Raumladung ist direkt proportional der Anzahl der Gasmoleküle, also dem Druck des eingefüllten Gases, der Masse der Gasatome, und umgekehrt proportional der Absorption der Elektronen durch die Gasmoleküle.

3. Für sehr kleine Drucke ist die für den Neutralisationseffekt notwendige Spannung größer als die Ionisierungsspannung. Sie ist abhängig von der Anzahl der vor der Neutralisation durch das Rohr fließenden Elektronen. Für die Neutralisationspunkte verhalten sich die Drucke umgekehrt wie die vorher durch das Rohr fließenden Elektronenströme.

4. Der Neutralisationseffekt ist unabhängig von der Größe des Sättigungsstromes der Kathode.

5. Für verschiedene Gase gleicher Ionisierungsspannung verhalten sich die für den Neutralisierungseffekt notwendigen Drucke bei gleicher Neutralisationsspannung umgekehrt wie die Massen der Gasatome.

6. Die von einem Glühdraht durch ein Diaphragma hindurch in eine symmetrische Plattenanordnung geschickten positiven Kaliumionen bewirken je nach ihrer Geschwindigkeit eine mehr oder weniger starke Verringerung der Raumladung.

7. Der Vergleich dieses Kaliumionenstromes mit dem bei den Messungen vorhandenen Argonionenstrom ergibt, daß für ein derartiges System bei der verwendeten Spannung ein Ionenstrom von etwa 2 mAmp. erforderlich ist, um eine Neutralisierung der Raumladung herbeizuführen. —

Die vorliegende Arbeit wurde im Einvernehmen mit Hrn. Prof. Dr. A. Wehnelt begonnen und unter seiner Leitung durchgeführt. Ich bin Hrn. Prof. Wehnelt für mancherlei Anregung und für sein lebhaftes Interesse an der Ausführung zu großem Dank verpflichtet. Die Arbeit wurde ausgeführt im Laboratorium der Dr. Erich F. Huth G. m. b. H., deren Leiter, Hrn. Dr. Karl Rottgardt, ich für die großzügige Zurverfügungstellung sowohl des Arbeitsplatzes als auch der modernsten Mittel für die Überwindung der erheblichen technischen Schwierigkeiten bei der Ausführung der Arbeit hiermit meinen Dank ausspreche. Für die Anregung zur Arbeit habe ich Hrn. Dr. Spanner auch an dieser Stelle meinen Dank zu sagen.

(Eingegangen 10. August 1928)

6. *Über einige Integrale der für die achsensymmetrischen Strömungen in Rohren charakteristischen Differentialgleichung;*

von Theodor Sexl

Bekanntlich ist heute die Mehrzahl der Hydrodynamiker der Ansicht, daß die Navier-Stokesschen Differentialgleichungen der Hydrodynamik für die turbulenten Strömungen nicht zuständig seien und daß die Gesetzmäßigkeiten der turbulenten Strömungen nur durch statistische Methoden erfaßbar seien. Diese Ansicht, die zum ersten Male wohl von Mises klar ausgesprochen wurde, drängte sich vor allem dadurch auf, daß sich die Laminarströmung zwischen parallelen Wänden mit linearer Geschwindigkeitsverteilung gegenüber der Methode der kleinen Schwingungen als stabil erwies. Implizite hatte man dieses Ergebnis auch für die eigentliche Couettesche Strömung zwischen rotierenden Zylindern als bindend erachtet. Wenn nun auch im Falle zweidimensionaler, in der Strömungsrichtung überlagerter Störungen der Couetteschen Strömung tatsächlich, wie in früheren Arbeiten[1]) gezeigt werden konnte, ein ganz analoges Eigenwertproblem resultierte und auch die Couettesche Strömung gegenüber den erwähnten Störungen sich als stabil erwies, so ist doch im Hinblick auf die Taylorschen Untersuchungen[2]), der zeigen konnte, daß die Couettesche Strömung gegenüber Störungen, die in der Richtung der Rotationsachse verlaufen, instabil ist, die unbedingte Notwendigkeit vorhanden, die Stabilität der Couetteschen Strömung gegenüber dreidimensionalen Störungen zu untersuchen. Dabei ergibt sich jedoch eine so komplizierte Differentialgleichung vierter Ordnung, daß eine Behandlung derselben gänzlich aussichtslos erscheint und eine Beant-

---

1) Ann. d. Phys. **83**. S. 835 und **84**. S. 807. 1927.

2) G. J. Taylor, Phil. Trans. **223**. S. 289. 1923.

wortung der Frage nach der Stabilität der Couetteschen Strömung kaum jemals erfolgen dürfte. Wenn also auch der Durchrechnung der linearen Strömung zwischen parallelen Wänden keine Bedeutung für das Stabilitätsproblem der Couetteschen Strömung zukommt (dies um so mehr, als die Einführung dreidimensionaler Störungen der linearen Strömung keine wesentliche Änderung herbeiführt), so erscheint doch das überaus wichtige Noethersche Resultat[1]), daß sämtliche Strömungen zwischen parallelen Wänden asymptotisch im Bereiche großer Reynoldsscher Zahlen stabil sind, um so mehr für die Stokesschen Differentialgleichungen verhängnisvoll, als, wie in früheren Arbeiten gezeigt wurde[2]), das Stabilitätsproblem der Poiseuilleschen Strömung wohl mit dem der Strömung mit parabolischer Geschwindigkeitsverteilung zwischen parallelen Wänden beantwortet sein dürfte. Denn das Verhalten der Poiseuilleschen Strömung gegenüber achsensymmetrischen Störungen und gegenüber dreidimensionalen Störungen erweist sich als vollkommen analog dem Verhalten der Strömung mit linearer und mit parabolischer Geschwindigkeitsverteilung zwischen parallelen Wänden gegenüber zweidimensionalen in der Strömungsrichtung überlagerten Störungen. Überdies konnte strenge und zwar mit Vermeidung numerischer Rechnungen in weit einfacherer Weise als bei der linearen Strömung zwischen parallelen Wänden bewiesen werden, daß die Poiseuillesche Strömung gegenüber achsensymmetrischen Störungen stabil ist.

Auf der anderen Seite hat bekanntlich W. Heisenberg[3]) zu zeigen versucht, daß die Stokesschen Differentialgleichungen nichtstationäre Lösungen vom Charakter der turbulenten Strömungen besitzen. Leider muß jedoch dieser Versuch infolge der ungenügenden mathematischen Grundlagen als mißlungen bezeichnet werden. Es bleibt also für Liebhaber der Stokesschen Differentialgleichungen nichts anderes übrig, als nach solchen Lösungen zu forschen, um so mehr, als der statistische Gesichtspunkt bisher nur Programm geblieben ist. Das Folgende betrachtet man als einen, wenn

---

1) F. Noether, Ztschr. f. angew. Math. u. Mech. 6. S. 232. 1926.
2) A. a. O.
3) W. Heisenberg, Ann. d. Phys. 74. S. 577. 1924.

auch nur ersten Beitrag zur systematischen Integration der dabei auftretenden Differentialgleichung.

Unter Zugrundelegung von Zylinderkoordinaten r, φ, z sei die Geschwindigkeit in der φ-Richtung gleich Null und alle sonst auftretenden Größen von φ unabhängig. Die Stokesschen Differentialgleichungen lauten dann in Zylinderkoordinaten unter Berücksichtigung von $v_\varphi = \frac{\partial}{\partial \varphi} = 0$ (ν = kinematische Zähigkeit, p = Druck, u = Geschwindigkeitskomponente in radialer Richtung, w = Geschwindigkeitskomponente in axialer Richtung):

$$(1)\quad \left\{\begin{aligned} \frac{\partial u}{\partial t} + u\frac{\partial u}{\partial r} + w\frac{\partial u}{\partial z} &= X - \frac{1}{\varrho}\frac{\partial p}{\partial r} \\ &\quad + \nu\left(\frac{\partial^2 u}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial u}{\partial r} - \frac{u}{r^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2}\right), \\ \frac{\partial w}{\partial t} + u\frac{\partial w}{\partial r} + w\frac{\partial w}{\partial z} &= Z - \frac{1}{\varrho}\frac{\partial p}{\partial z} \\ &\quad + \nu\left(\frac{\partial^2 w}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial w}{\partial r} + \frac{\partial^2 w}{\partial z^2}\right). \end{aligned}\right.$$

Hierzu kommt unter Voraussetzung von Inkompressibilität die Kontinuitätsgleichung:

$$(2)\qquad \frac{\partial u}{\partial r} + \frac{u}{r} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0.$$

Um diese zu befriedigen, führen wir die Stokessche Stromfunktion Ψ durch

$$(3)\qquad u = \frac{1}{r}\frac{\partial \Psi}{\partial z}, \quad w = -\frac{1}{r}\frac{\partial \Psi}{\partial r}$$

ein. Eliminieren wir dann unter der Voraussetzung, daß die äußeren Kräfte ein Potential besitzen, den Druck p, indem die erste Gleichung nach z, die zweite nach r differentiiert wird, so erhält man nach einigen einfachen Umformungen die partielle Differentialgleichung vierter Ordnung:

$$(4)\quad \left\{\begin{aligned} &\frac{\partial}{\partial t} D\Psi + \frac{1}{r}\frac{\partial \Psi}{\partial z}\cdot\frac{\partial}{\partial r} D\Psi - \frac{1}{r}\frac{\partial \Psi}{\partial r} \\ &\qquad \cdot\frac{\partial}{\partial z} D\Psi - \frac{2}{r^2}\frac{\partial \Psi}{\partial z}\cdot D\Psi = \nu D D \Psi, \end{aligned}\right.$$

wobei

$$D = \frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

der Stokessche Operator[1]) ist.

---

[1]) G. Stokes, Mathem. and Phys. Papers 3. S. 24. Cambridge 1900.

Wir suchen nun Lösungen der Differentialgleichung (4), die möglichen Strömungen in einem Kreisrohr vom Radius a entsprechen; wobei die Grenzbedingungen das Endlichbleiben für $r = 0$ und das Verschwinden der Geschwindigkeitskomponenten für $r = a$ am Rohrumfange sind.

1. Die Gleichung (4) ist offenbar identisch befriedigt, wenn $D\Psi$, d. h. der Wirbelvektor, verschwindet. Doch können dann die Grenzbedingungen am Rohrumfange nicht erfüllt werden, wie auch aus einem allgemeinen Theoreme folgt.

2. Die Strömung sei stationär und von z unabhängig. Dann lautet (4)

$$(4\text{b}) \quad D D \Psi = 0 \quad \text{oder} \quad \Psi^{\text{IV}} - \frac{2}{r}\Psi''' + \frac{3}{r^2}\Psi'' - \frac{3}{r^3}\Psi' = 0.$$

Das allgemeine Integral

$$\Psi = a + b r^2 + c r^2 \log r + d r^4$$

reduziert sich infolge der Bedingung, daß w für $r = 0$ endlich bleiben muß, auf

$$\Psi = b r^2 + d r^4,$$

d. h.

$$w = -\frac{1}{r}\frac{\partial \Psi}{\partial r} = A + B r^2,$$

also die Poiseuillesche Strömung mit dem r proportionalen Ringwirbel.

3. Die Strömung sei stationär und die quadratischen Glieder vernachlässigbar. Dann lautet (4) $D D \Psi = 0$ oder

$$(4\text{c}) \quad \left\{\frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right\}\left\{\frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right\} \cdot \Psi = 0.$$

Setzen wir Ψ proportional zu $e^{-i\alpha z}$ an, so wird daraus

$$\Psi^{\text{IV}} - \frac{2}{r}\Psi''' + \frac{3}{r^2}\Psi'' - \frac{3}{r^3}\Psi' - 2\alpha^2\Psi'' + \frac{2\alpha^2}{r}\Psi' + \alpha^4\Psi = 0.$$

Das allgemeine Integral lautet:

$$\Psi = a r H_1^{(1)}(i\alpha r) + b r J_1(i\alpha r) + c r^2 H_0^{(1)}(i\alpha r) + d r^2 J_2(\ \alpha r)$$

darin bedeuten $H_0^{(1)}$ und $H_1^{(1)}$ die Hankelschen Zylinderfunktionen nullter Ordnung erster Art und erster Ordnung erster Art, J_1 und J_2 die Besselschen Funktionen erster und zweiter Ordnung.

Es reduziert sich infolge der Endlichkeitsbedingung für $r = 0$ auf

$$\Psi = b\,r\,J_1(i\alpha r) + d\,r^2 J_2(i\alpha r).$$

Daraus folgt:

$$u = +\frac{1}{r}\,\frac{\partial \Psi}{\partial z} = -\,[b\,J_1(i\alpha r) + d\,r\,J_2(i\alpha r)]\cdot i\alpha\,e^{-i\alpha z},$$

$$w = -\frac{1}{r}\,\frac{\partial \Psi}{\partial r} = -\,[b\,i\alpha\,J_0(i\alpha r) + d\,i\alpha r\,J_1(i\alpha r)]\cdot e^{-i\alpha z}.$$

Das Verschwinden am Rohrumfange $r = a$ führt dann zur transzendenten Gleichung:

$$J_1^2(i\alpha a) - J_0(i\alpha a)\,J_2(i\alpha a) = 0,$$

die jedoch keine reelle Lösung in α besitzt. Es gibt somit keine zur Poiseuilleschen Strömung stationäre Nachbarlösung im Einklang mit allgemeinen Theoremen von Helmholtz[1]) und Korteweg.[2])

4. Die Strömung sei nicht stationär, jedoch von z unabhängig. Dann lautet (4) $\frac{\partial}{\partial t}\,D\,\Psi - D\,D\,\Psi = 0$ oder

$$\left\{D - \frac{1}{\nu}\,\frac{\partial}{\partial t}\right\}\cdot D\,\Psi = 0. \tag{4d}$$

Da die beiden Operatoren $D - \frac{1}{\nu}\,\frac{\partial}{\partial t}$ und D offenbar kommutativ sind, folgen die beiden Gleichungen:

$$\left\{D - \frac{1}{\nu}\,\frac{\partial}{\partial t}\right\}\cdot \Psi = 0,$$

$$D\,\Psi = 0.$$

Setzen wir Ψ proportional zu $e^{i\beta t}$ an, so resultieren die beiden Gleichungen:

$$\Psi'' - \frac{1}{r}\,\Psi' = 0,$$

$$\Psi'' - \frac{1}{r}\,\Psi' - \frac{i\beta}{\nu}\,\Psi = 0.$$

Das allgemeine Integral

$$\Psi = a + b\,r^2 + c\,r\,H_1^{(1)}\left(\sqrt{\frac{-i\beta}{\nu}}\,r\right) + d\,r\,J_1\left(\sqrt{\frac{-i\beta}{\nu}}\,r\right)$$

---

1) H. v. Helmholtz, Wiss. Abh. 1. S. 223.

2) D. J. Korteweg, Phil. Mag. (5) 16. S. 112. 1883.

reduziert sich infolge der Endlichkeitsbedingung für $r = 0$ auf

$$\Psi = b r^2 + d r J_1\left(\sqrt{\frac{-i\beta}{\nu}}\, r\right).$$

Daraus folgt

$$w = -\frac{1}{r}\frac{\partial \Psi}{\partial r} = -2b - d\sqrt{\frac{-i\beta}{\nu}}\, J_0\left(\sqrt{\frac{-i\beta}{\nu}}\, r\right).$$

Das Verschwinden von w am Rohrumfange $r = a$ ergibt

$$d = \frac{-2b}{\sqrt{\frac{-i\beta}{\nu}}\, J_0\left(\sqrt{\frac{-i\beta}{\nu}}\, a\right)}$$

und daher

$$w = C\left[J_0\left(\sqrt{\frac{-i\beta}{\nu}}\, a\right) - J_0\left(\sqrt{\frac{-i\beta}{\nu}}\, r\right)\right] \cdot e^{i\beta t},$$

worin C eine Konstante bedeutet.

Führt man nun im Anschluß an Lord Kelvin[1]) die Zerlegung

$$\begin{aligned} J_0(q\sqrt{-i}) &= \operatorname{ber} q + i \operatorname{bei} q \\ &= \left(1 - \frac{q^4}{2^2 \cdot 4^2} + \frac{q^8}{2^2 \cdot 4^2 \cdot 6^2 \cdot 8^2} - \cdots\right) \\ &\quad + i\left(\frac{q^2}{2^2} - \frac{q^6}{2^2 \cdot 4^2 \cdot 6^2} + \frac{q^{10}}{2^2 \cdot 4^2 \cdot 6^2 \cdot 8^2 \cdot 10^2} + \cdots\right) \end{aligned}$$

ein, worin ber und bei Besselsche Funktion reeller Teil und Besselsche Funktion imaginärer Teil bedeuten, so erhält man zunächst mit der Abkürzung $\sqrt{\frac{\beta}{\nu}}\, a = q$ und $\sqrt{\frac{\beta}{\nu}}\, r = q_1$

$$w = C(\operatorname{ber} q + i \operatorname{bei} q - \operatorname{ber} q_1 - i \operatorname{bei} q_1)\, e^{i\beta t}$$

und wenn man den reellen Teil nimmt, endgültig

$$w = c\,[(\operatorname{ber} q - \operatorname{ber} q_1) \sin \beta t + (\operatorname{bei} q - \operatorname{bei} q_1) \cos \beta t].$$

Das bedeutet aber eine periodische Bewegung der gesamten Flüssigkeit im Rohre mit der Periode $2\pi/\beta$. Geht $\beta \to 0$, so sollte man erwarten, daß als Grenzfall die Poiseuillesche

---

[1]) W. Thomson, Mathem. and Phys. Papers. 3. S. 493. Cambridge 1890; vgl. auch Jahnke-Emde, Funktionentafeln, Leipzig, B. G. Teubner, S. 142—147. 1909.

Strömung resultiere, da ja dann (4d) in (4b) übergeht. Daß dies tatsächlich der Fall ist, ersieht man, wenn man für ber q usw. seine Werte einsetzt:

$$w = c\left[0 + \cos 0 \cdot \left(\frac{\beta}{4\nu} a^2 - \frac{\beta}{4\nu} r^2\right)\right] = \frac{P_1 - P_2}{4\mu l}(a^2 - r^2),$$

woraus sich die Konstante c zu $\frac{P_1 - P_2}{\varrho l \beta}$ bestimmt.

Ist andererseits $q = \sqrt{\frac{\beta}{\nu}}\, a$ groß, so findet man auf Grund der bei Jahnke-Emde tabulierten Werte, daß die Geschwindigkeit nahezu über den ganzen Rohrquerschnitt die gleiche ist, um dann in Wandnähe ein relativ schwaches Maximum zu erklimmen und dann rasch zu Null herabzusinken. Der Einfluß der Reibung erstreckt sich also für große Reynoldssche Zahlen auf eine der Rohrwand nahe Grenzschicht.

Fragen wir nun nach den Kräften, durch welche ein solches periodisches Pulsieren der gesamten Flüssigkeit im Rohre aufrecht erhalten werden kann, so haben wir mit w in die zweite der Gleichungen (1) einzugehen und finden dann

$$Z - \frac{1}{\varrho}\frac{\partial p}{\partial z} = \beta c\left[\operatorname{ber} q \cdot \cos \beta t - \operatorname{bei} q \cdot \sin \beta t\right],$$

$$w = c\left[(\operatorname{ber} q - \operatorname{ber} q_1) \cdot \cos\left(\beta t - \frac{\pi}{2}\right) - (\operatorname{bei} q - \operatorname{bei} q_1) \cdot \sin\left(\beta t - \frac{\pi}{2}\right)\right].$$

Für große $q = \sqrt{\frac{\beta}{\nu}}\, a$, wo die Geschwindigkeit über nahezu den ganzen Rohrquerschnitt dieselbe ist, nämlich

$$w = c(\operatorname{ber} q \cdot \sin \beta t + \operatorname{bei} q \cdot \cos \beta t)$$

schwingt also die ganze Flüssigkeit wie ein freies Teilchen mit der Periode der die Bewegung aufrecht erhaltenden Kraft ($2\pi/\beta$ und einer Phasenverschiebung von einer Viertelperiode.

5. Die Strömung sei nicht stationär und die quadratischen Glieder vernachlässigbar. Dann lautet die Differentialgleichung (4)

$$\text{(4e)} \qquad \frac{\partial}{\partial t} D\Psi - DD\Psi = 0 \quad \text{oder} \quad \left\{D - \frac{1}{\nu}\frac{\partial}{\partial t}\right\} \cdot D\Psi = 0.$$

Da die beiden Operatoren $D - \frac{1}{\nu}\frac{\partial}{\partial t}$ und D wieder kommutativ sind, folgen die beiden Gleichungen:

$$\left\{D - \frac{1}{\nu}\frac{\partial}{\partial t}\right\} \cdot \Psi = 0$$

$$D\,\Psi = 0\,.$$

Setzen wir Ψ unter der Voraussetzung, daß α eine reelle Größe ist, also die Bewegung periodisch in der z-Richtung mit der Periode $2\pi/\alpha$ ist, proportional zu $e^{i(t\beta - \alpha z)}$ an, so resultieren die beiden Gleichungen:

$$\Psi'' - \frac{1}{r}\Psi' - \alpha^2\Psi = 0\,,$$

$$\Psi'' - \frac{1}{r}\Psi' - \left(\frac{i\beta}{\nu} + \alpha^2\right)\Psi = 0\,.$$

Das allgemeine Integral, wenn $\frac{i\beta}{\nu} + \alpha^2 = \alpha'^2$ gesetzt wird,

$$\Psi = a\,r\,H_1^{(1)}(i\,\alpha\,r) + b\,r\,J_1(i\,\alpha\,r) + c\,r\,H_1^{(1)}(i\,\alpha'\,r) + d\,r\,J_1(i\,\alpha'\,r)$$

reduziert sich infolge der Endlichkeitsbedingung für $r = 0$ auf

$$\Psi = b\,r\,J_1(i\,\alpha\,r) + d\,r\,J_1(i\,\alpha'\,r)\,.$$

Daraus folgt

$$u = +\frac{1}{r}\frac{\partial\Psi}{\partial z} = -\left[b\,J_1(i\,\alpha\,r) \quad + d\,J_1(i\,\alpha'\,r)\right]\cdot i\,\alpha\cdot e^{i(\beta t - \alpha z)}\,,$$

$$w = -\frac{1}{r}\frac{\partial\Psi}{\partial r} = -\left[b\,i\,\alpha\,J_0(i\,\alpha\,r) + d\,i\,\alpha'\,J_0(i\,\alpha'\,r)\right]\cdot e^{i(\beta t - \alpha z)}\,.$$

Das Verschwinden von u und w am Rohrumfange $r = a$ führt zur transzendenten Gleichung für β:

$$\begin{vmatrix} J_1(i\,\alpha\,a) & J_1(i\,\alpha'\,a) \\ \alpha\,J_0(i\,\alpha\,a) & \alpha'\,J_0(i\,\alpha'\,a) \end{vmatrix} = 0$$

oder

$$J_1(i\,\alpha\,a)\,\alpha'\,J_0(i\,\alpha'\,a) - J_1(i\,\alpha'\,a)\,\alpha\,J_0(i\,\alpha\,a) = 0\,.$$

Aus dieser Gleichung folgt, daß $\alpha' = \sqrt{\frac{i\beta}{\nu} + \alpha^2}$ eine rein imaginäre Größe sein muß, d. h. auch $\beta = i\,p$ rein imaginär und

p positiv und größer als $\alpha^2 \nu$. Es resultieren daher nur gedämpfte aperiodische Schwingungen, deren Stromfunktion allgemein lautet:

$$\Psi = \left[r J_1(i\alpha' r) - r J_1(i\alpha r) \frac{J_1(i\alpha' a)}{J_1(i\alpha a)} \right] \cdot e^{-i\alpha z - pt}.$$

Die am wenigsten gedämpfte Schwingung erhalten wir nach dem soeben Erwähnten für kleine α. Für diese reduziert sich die transzendente Gleichung auf

$$\frac{i a}{2} = \frac{J_1(i\alpha' a)}{\alpha' J_0(i\alpha' a)}$$

oder

$$\frac{i\alpha' a}{2} J_0(i\alpha' a) - J_1(i\alpha' a) = J_2(i\alpha' a) = 0.$$

Die kleinste Wurzel dieser Gleichung ist[1]) $i\alpha' a = 5{,}135$ oder $\beta = ip = i\frac{26{,}37}{a^2}\nu$ und entspricht folgendem Schema (gezeichnet ist w als Funktion von r):

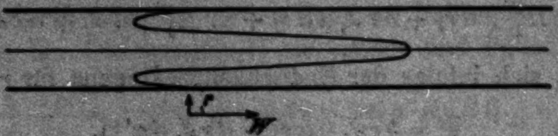


Fig. 1

Ist andererseits α sehr groß, so reduziert sich die transzendente Gleichung auf $J_1(i\alpha' a) = 0$. Die kleinste Wurzel ist $i\alpha' a = 3{,}832$ oder $\beta = i\left(\frac{14{,}68}{a^2}\nu + \alpha^2\nu\right)$ und entspricht folgendem Schema (gezeichnet sind die Stromlinien, längs denen die Flüssigkeit kreist):

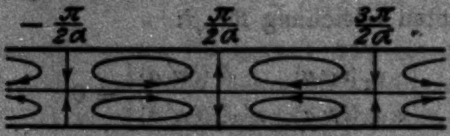


Fig. 2

Es ist nun bemerkenswert, daß für $\alpha \to 0$ als Grundschwingung eine Schwingung erscheint, die der ersten Oberschwingung bei einer eingespannten Kreismembran entspricht, wenn man die Geschwindigkeit w und die transversale Verrückung ζ der Kreismembran in Parallele setzt. Es scheint also, daß der Grundschwingung der Kreismembran keine Parallele hier entsprechen würde. Geht man jedoch auf die Differentialgleichungen (1) zurück, so erhält man für $u = 0$ und $\frac{\partial}{\partial z} = 0$

---

[1]) Jahnke-Emde, S. 147.

$$\frac{\partial^2 w}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\,\frac{\partial w}{\partial r} - \frac{1}{\nu}\,\frac{\partial w}{\partial t} = 0.$$

Diese Differentialgleichung hat unter der Berücksichtigung des Endlichbleibens für $r = 0$ als Lösung $w = J_0\left(\sqrt{\frac{-i\beta}{\nu}}\,r\right)\cdot e^{i\beta t}$. Die Randbedingung am Rohrumfang $r = a$ gibt daher die transzendente Gleichung

$$J_0\left(\sqrt{\frac{-i\beta}{\nu}}\,a\right) = 0,$$

die mit der bei der eingespannten Kreismembran auftretenden Gleichung bis auf das Argument identisch ist. Die kleinste Wurzel ist $\sqrt{\frac{-i\beta}{\nu}}\,a = 2{,}405$ oder $\beta = i\,\frac{5{,}78}{a^2}\,\nu$ und entspricht einer aperiodischen Grundschwingung

$$w = J_0\left(\frac{2{,}405}{a}\,r\right)\cdot e^{-\frac{5{,}78}{a^2}\nu t},$$

die einen positiven Ausschlag über den ganzen Rohrquerschnitt darstellt.

6. Der nächste Schritt erfordert nun die Berücksichtigung der quadratischen Glieder in (4). Dazu gehört das bereits in früheren Arbeiten erledigte Problem der Überlagerung achsensymmetrischer Störungen auf die Poiseuillesche Strömung. Alle diese Störungen klingen wie bei 5. rasch ab, was Stabilität der Poiseuilleschen Strömung gegenüber achsensymmetrischen Strömungen bedeutet. Würde man nun z. B. in der Weise vorzugehen versuchen, daß man die quadratischen Glieder zum identischen Verschwinden zu bringen sucht, ohne daß man jedoch Unabhängigkeit von der z-Koordinate an-

nimmt, so hätte man nur $D\Psi$ proportional zu $r^2\Psi$ anzusetzen. Jedoch wird dann $\frac{\partial}{\partial t} r^2 \Psi = D(r^2 \Psi)$ durch Besselsche Funktionen gelöst, während $D\Psi = r^2 \Psi$ auf eine Laplacesche Differentialgleichung führt. Leider ist es mir bis jetzt nicht gelungen, in dieser Richtung weiter vorzudringen.

Wien, Institut für theoretische Physik der Universität.

(Eingegangen 25. August 1928)

---

7. *Über die Abklingung der Balmerserie;*
von Johannes Port

(Münchener Dissertation)

(Hierzu Tafel IV)

Einleitung

Frühere Untersuchungen W. Wiens[1]) über die Abklingung an Wasserstoffkanalstrahlen ergaben für größere Entfernungen vom Spalt exponentiellen Intensitätsabfall. In der Nähe des Spaltes nahm die Intensität jedoch wesentlich langsamer ab. Dieses Ergebnis gab zu theoretischen Untersuchungen Anlaß. G. Mie[2]) erklärte diese Abweichung durch die Annahme einer Verweilzeit neben der Abklingzeit. Seine theoretisch berechneten Kurven stimmen sehr gut mit den experimentell gefundenen überein. J. Palacios[3]) bringt sie in Zusammenhang mit der Übergangsdauer aus höheren Anregungszuständen. Dies läuft aber auch auf eine Art Verweilzeit hinaus. Nun ergaben aber neuere Untersuchungen W. Wiens[4]) über das Leuchten der Kanalstrahlen bei hohen Drucken, daß entweder Verweil- oder Abklingzeit kleiner als 1 Proz. der anderen sein muß. Hier liegt ein Widerspruch beider Ergebnisse vor. Ihn aufzuklären ist die Aufgabe folgender Untersuchungen. Ferner wird die Beobachtung J. Starks einer neuen Abklingung, der des „Stoßleuchtens“, geprüft und ein Vergleich der Abklingkonstanten der einzelnen Glieder der Balmerserie durchgeführt.

1. Methode zur Messung der Abklingung von Kanalstrahlen

Eine ausführliche Beschreibung der Methode finden wir in den beiden ersten Veröffentlichungen von W. Wien. Das Prinzipielle ist in Kürze folgendes:

---

1) W. Wien, Ann. d. Phys. 60. S. 597. 1919; 66. S. 229. 1921.
2) G. Mie, Ann. d. Phys. 66. S. 237. 1921.
3) J. Palacios, Ann. d. Phys. 79. S. 55. 1926.
4) W. Wien, Ann. d. Phys. 76. S. 109. 1925.

Ein Kanalstrahl tritt plötzlich aus dem relativ hohen Druck des Entladungsraumes durch einen engen Spalt in das hohe Vakuum des Beobachtungs- oder Abklingraumes. Hier wird er, da keine neue Anregung mehr stattfindet, zu leuchten aufhören, d. h. er klingt ab. Durch die Geschwindigkeit der Atome des Kanalstrahls wird der zeitliche Verlauf der Abklingung auseinandergezogen und kann durch örtliche Beobachtung verfolgt werden. Der Intensitätsabfall längs des Strahles wird durch eine Exponentialfunktion wiedergegeben:

$$e^{-2at} = e^{-2a\frac{x}{v}}.$$

v ist die Geschwindigkeit der Atome und x der Abstand der Beobachtungsstelle vom Nullpunkt, dem Spaltende. Der Kanalstrahl wird mit einem spaltlosen Spektrographen anvisiert und photographisch aufgenommen. Der Schwärzungsabfall auf der photographischen Platte wird photometrisch längs der Linie ausgemessen. Um den Intensitätsabfall zu bekommen, müssen auf der Platte Intensitätsmarken angebracht werden.

2. Versuchsanordnung

Die Kanalstrahlen werden mit der W. Wienschen Durchströmungsmethode erzeugt. Den Wasserstoff liefert ein Kippscher Apparat. Er wird über Phosphorpentoxyd getrocknet. Die Kathode wurde zunächst wie die bisherigen im Institut verwendeten aus einem Messingklotz hergestellt. Der Kanal hat hierbei eine Länge von 5 cm. Fig. 1a zeigt die Kathode im Schnitt. Während der Arbeit erwies sich diese Art der Kathode als unzweckmäßig. Deshalb wurde Kathode 1b gebaut. Ihr Vorteil liegt in der kleineren Masse und dem kürzeren Kanal. Ein Nachteil derselben ist der, daß sie das Rohr noch ein Stück weit umschließt, so daß bei hoher Spannung und großer Stromstärke die Rohrwandung durchschlug. Zur Erzielung des hohen Vakuums wurde im ersten Teil eine dreistufige und in beiden anderen eine vierstufige Stahldiffusionspumpe verwendet. Hg-Dämpfe wurden durch Kühlung der Zuleitungsröhren mit flüssiger Luft ferngehalten. Der Druck im Abklingraum konnte auf $2 - 8 \cdot 10^{-4}$ mm Hg gehalten werden, je nach der Spannung, d. h. dem Druck im Entladungsraum. Gemessen wurde der Druck mit einem Mc. Leod-Manometer. Der Kanal hatte bei 1a eine Bohrung von 3 mm. Das Röhrchen sowohl wie Kathode 1b eine solche von 1 mm Durchmesser. Der Spalt war 1 mm dick, 1 mm tief und 0,1 mm breit. Das Röhrchen ist, wie schon W. Wien hervorhob, nötig, um den Strahl bis unmittelbar an den Spalt heran verfolgen zu können, da sonst die Kathode einen Teil der Lichtstrahlen abblenden würde. Die Spannung lieferte für den ersten Teil eine 40plattige Influenzmaschine, für den zweiten und dritten Teil eine Niederspannungsstabilivoltanlage, die das Institut der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft verdankt. Im ersten und zweiten Teil wurde ein Spektrograph von Steinheil mit drei schweren Flintglasprismen, 20 cm Brennweite und einem Öffnungsverhältnis 1 : 3, und im dritten Teil Spektrograph mit Zeissschen Triplettlinsen mit ebenfalls drei schweren Flintglasprismen von 50 cm Brennweite und einem Öffnungsverhältnis 1 : 4,8 verwendet. Bei dem letzteren waren die Linien weniger gekrümmt, was das Photometrieren wesentlich erleichterte. Photometriert wurde sowohl mit dem

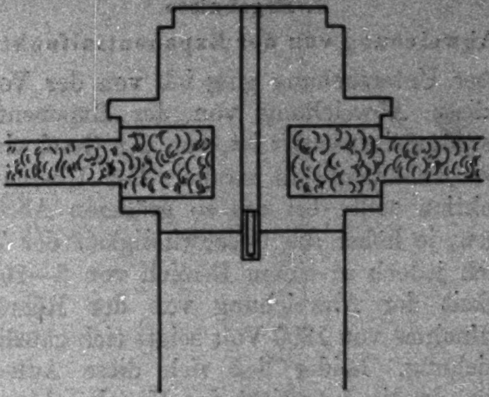


Fig. 1a

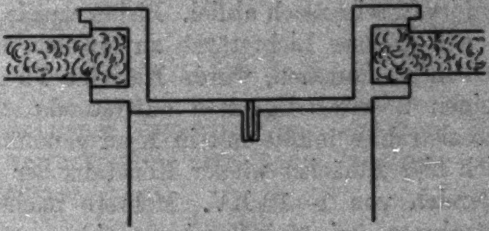


Fig. 1b

Hartmannschen Mikrophotometer wie auch mit dem Registrierphotometer von P. P. Koch. Bei letzterem wurde mit Hilfe eines Kreuzschlittens immer auf das Maximum der Schwärzung eingestellt. Die Aufnahmen wurden in den beiden ersten Teilen mit Ultrarapidplatten von Hauff gemacht, im dritten Teil wurden Perchromo B-Platten der Firma Perutz verwendet.

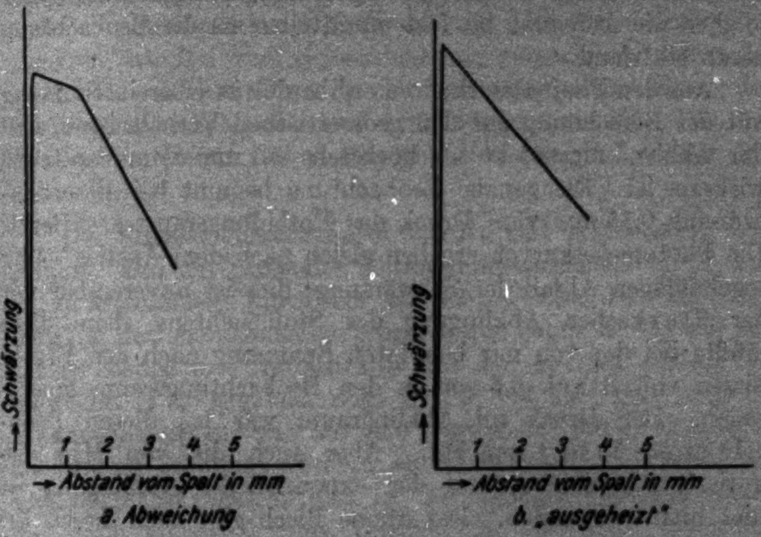
3. Ergebnisse

a) Abweichung von der Exponentialfunktion

Bei dieser Untersuchung ging ich von der Voraussetzung aus, daß diese Abweichung von der Exponentialfunktion, falls sie eine Atomeigenschaft ist, von der Geschwindigkeit der Kanalstrahlen abhängig sein müßte. Der Übergang zur Exponentialfunktion sollte bei um so größeren Abständen vom Spalt erfolgen, je höher die Geschwindigkeit der Teilchen ist. Es ergab sich jedoch in einem Bereich von 2—10 KV völlige Unabhängigkeit der Abweichung von der Röhrenspannung. Bei einer Aufnahme von 1800 Volt zeigte sich gänzliches Fehlen einer Abweichung. Leider ließ sich diese Aufnahme nicht reproduzieren, da die Intensität des Kanalstrahles sehr gering war (14stündige Belichtungszeit) und in einem sehr kleinen Spannungsintervall sehr rasch abfiel. Bisher wurde Kathode 1a verwendet. Um größere Lichtstärke zu erzielen und herunter bis zu 1000 Volt zu kommen, wurde Kathode 1b gebaut. Die hier bei kleinen Geschwindigkeiten auftretende starke Divergenz des Kanalstrahles mußte mit in Kauf genommen werden. Es zeigte sich hier zunächst wieder Konstanz der Abweichung in einem Bereich von 1—10 KV. Mehrere nacheinander gemachte Aufnahmen bei 10 KV wiesen einen systematischen Gang auf. Die Abweichung nahm ab. Eine daraufhin gemachte Aufnahme bei 6000 Volt ergab völliges Fehlen jeglicher Abweichung. Zur Kontrolle wurde dies Experiment mit mehreren neuen Kathoden der Art 1b wiederholt. Die ersten Aufnahmen bei 6000 Volt ergaben stets reproduzierbare Abweichungen in den Schwärzungskurven und nach Ausheizen, d. h. nach längerem Betrieb mit mehr als 10000 Volt ebenso reproduzierbare reine Exponentialkurven (d. h. in der Schwärzung Linearität). In Fig. 2 sind solche Kurven gezeigt. Abszisse ist Abstand vom Spalt, Ordinate ist die Schwärzung.

Das Ergebnis dieser Untersuchung ist also:

Das Abklingleuchten der Wasserstoffkanalstrahlen findet nach einem reinen Exponentialgesetz statt. Die bisher gefundene Abweichung ist keine Atom-, sondern eine Apparatureigenschaft. Sie ist darauf zurückzuführen, daß das Metall des Kanalstrahlspaltes dauernd Gas abgibt, so daß sich eine Gaswolke von höherem Druck in unmittelbarer Nähe des Spaltes bildet, die zu neuer Anregung des Leuchtens führt. Diese Gasabgabe verschwindet erst nach längerem Betrieb mit stärkeren Strömen.



a. Abweichung

b. „ausgeheizt"

Fig. 2

b) Die Starksche Abklingung des Stoßleuchtens

Johannes Stark findet in seiner Schrift: „Die Axialität der Lichtemission und Atomstruktur" folgendes bemerkenswerte Resultat:

„In dem Abklingleuchten der Wasserstoffkanalstrahlen gibt es zwei Arten von Leuchten, ein „Stoßleuchten", das sich unmittelbar an den zündenden Stoß eines Kanalstrahlteilchens auf ein ruhendes Gasmolekül anschließt und rasch abklingt, und ein „Nachleuchten" oder „Phosphoreszenzleuchten", das zum Teil erst im Abklingraum in Gang kommt und wenigstens bei H_γ langsamer als das Stoßleuchten abklingt."

Um diese Beobachtung der Abklingung eines Stoßleuchtens zu prüfen, habe ich folgende Anordnung gewählt: Kathode 1a mit 3 mm Bohrung, darauf aufgesetzt das Röhrchen mit 1 mm Bohrung, auf welches ein Kupferblech von 0,05 mm Dicke gelötet war, das ein Loch von 0,1 mm Durchmesser trug. Hiermit wurde erreicht, daß der gesamte Druckabfall praktisch auf die 0,05 mm Blechdicke zusammengedrängt wurde und folglich die Anregung bis fast unmittelbar an die Beobachtung heran stattfand.

Aus den Photometerkurven ergibt sich in Übereinstimmung mit der Berechnung aus den geometrischen Verhältnissen, daß der Abblendungsdefekt bis höchstens 0,1 mm vom Spaltende wirksam ist. Die genaue Beobachtung beginnt bei dieser Anordnung 0,15 mm vom Druck des Entladungsraumes entfernt. Die Photometerkurven ergeben gleich nach dem Anstieg völlig regelmäßigen Abfall der Schwärzung; dies ist unvereinbar mit der Starkschen Abklingung des Stoßleuchtens, denn diese müßte bei der von mir benutzten Spannung nach den Ergebnissen von Stark 0,6 mm in den Beobachtungsraum hineinragen. Der Druck im Abklingraum war bei diesen Beobachtungen $1 \cdot 10^{-4}$ mm Hg. Aber auch die von Mie diskutierte Abweichung von der exponentiellen Abklingung ist hier nicht vorhanden. Das dünne Blech gibt nach diesen Ergebnissen sein Gas schnell ab.

Starks Mitarbeiter[1]) haben inzwischen den Fehler aufgeklärt. Schräges Anvisieren des Kanalstrahles mit dem Spektrographen täuscht diese Abweichung vor.

c) Vergleich der Abklingkonstanten für die Balmerserie

G. Mie[2]) fand bei einer genauen Bearbeitung der Wienschen Messungen der Abklingkonstanten von H_β und H_γ genaue Übereinstimmung. Nachdem jetzt die Abweichungen von der Exponentialfunktion in der Nähe des Spaltes aufgeklärt wurden und beseitigt werden konnten, war es wünschenswert, die Abklingkonstanten für H_α, H_β und H_γ nochmals zu vergleichen, um einen etwa vorhandenen Gang, wie ihn die klassische Theorie fordern würde, zu finden. Um dies möglichst exakt zu untersuchen, wurde folgender Weg eingeschlagen.

---

1) Döpel und v. Hirsch, Phys. Ztschr. 29. 1928.

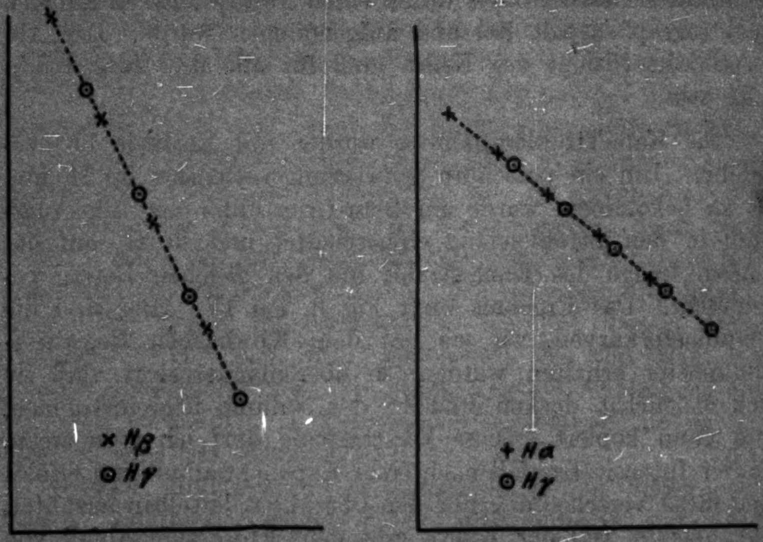
2) G. Mie, Ann. d. Phys. 66. S. 237. 1921.

Es wurden die Photometerkurven einer Platte, die alle drei Linien aufwies, miteinander verglichen. Der Vorteil dieses Vorgehens liegt darin, daß die Belichtungszeit der leuchtenden Atome bei allen drei Linien gleich gemacht werden kann, während auch die Geschwindigkeitsverteilung die gleiche ist. Nur steht dann noch die Frage offen: Sind, wenn die Schwärzungskurven zweier Linien bei der Abklingung übereinstimmen, auch die Intensitätskurven dieselben? Um diese Frage aufzuklären, wurden Vergleichsaufnahmen gemacht, in denen das Licht eines Geisslerrohres durch einen Absorptionskeil auf den Spektrographenspalt fiel und aufgenommen wurde. Der Absorptionskoeffizient des Keiles muß für alle drei Linien derselbe sein.

Die Kanalstrahlaufnahmen wurden mit Kathode 1b ausgeführt. Um ein passendes Schwärzungsverhältnis für H_α und H_β zu bekommen, wurde ein Blau-Grün-Filter der Lifa-Augsburg in den Strahlengang eingeschaltet und so H_α auf der ganzen Länge des Kanalstrahls um den gleichen Betrag geschwächt. Das Ergebnis zeigt Fig. 3, Taf. IV. Hier sind die Photometerkurven, wie sie mit dem Kochschen Registrierphotometer erhalten wurden, so übereinandergelegt, daß sie sich möglichst decken und in der Nullinie übereinstimmen, und dann kopiert. Diese Verschiebung darf ich vornehmen, da der Intensitätsabfall nach einer Exponentialfunktion erfolgt und diese Verschiebung nur den Charakter derselben ausnützt. Der oberste Teil der Kurve gibt den Schwärzungsabfall von H_β allein. Dann ist die Kurve von H_α daraufgelegt, und man sieht, daß die H_α-Kurve sich mit der Fortsetzung von H_β genau deckt. Dann sieht man, daß alle drei Schwärzungskurven sich genau decken, ferner die von H_α mit der von H_γ. Hierdurch ist nachgewiesen, daß die Schwärzungskurven im abklingenden Kanalstrahl für die drei Linien H_α, H_β, H_γ identisch sind. Es erübrigten sich noch Vergleichsaufnahmen mit verschieden dicken absorbierenden Schichten, um in bekannter Weise veränderte Intensitäten für die verschiedenen Linien zu erhalten.

Die Vergleichsaufnahmen machten einige Schwierigkeiten. Neutralfilter, die für alle drei Linien den gleichen Absorptionskoeffizienten besitzen, waren nicht aufzutreiben. Verwendet wurden Zeisssche Neutralgläser Nr. 62 und Nr. 63;

Glas Nr. 62 hatte die nötige Übereinstimmung für H_β und H_γ und Nr. 63 für H_α und H_γ. Diese Gläser haben eine Dicke von 0,5 mm. Aus ihnen wurden Stufenkeile zusammengesetzt und vor dem Spektrographenspalt befestigt. Ein Geisslerrohr sollte als Lichtquelle dienen. Es zeigte sich jedoch, daß H_α im Verhältnis zu H_β mit der Dauer der Verwendung sehr stark an Intensität abnahm. Ob dies von der Zunahme der Verunreinigung oder von der Druckänderung kam, wurde nicht untersucht. Aus diesem Grunde wurde auch das Geisslerrohr mit Durchströmungsmethode angewendet. Als Spannungsquelle diente eine Influenzmaschine. Das Ergebnis zeigt Fig. 4. Hier sind die Schwärzungen der einzelnen Stufen von H_γ in gleichen Abständen aufgetragen und ebenso die Werte von H_α, die dann durch Parallelverschiebung der Kurve mit der von H_β in einem Punkt zur Deckung gebracht wurde. Man sieht dann, daß die Kurven von H_α und H_β sich in ihrem ganzen Verlauf decken. Dasselbe ist für H_β und H_γ der Fall. Die Übereinstimmung ist auch hier eine sehr gute.



a) H_β, H_γ b) H_α, H_γ

Vergleichsaufnahmen

Fig. 4

Das Ergebnis ist demnach: Die Werte der Abklingkonstanten stimmen für die drei ersten Glieder der Balmerserie innerhalb der photometrischen Genauigkeitsgrenzen (1 Proz.) überein[1]), falls die Intensitätsverteilung der Dopplerlinie für die drei Linien übereinstimmt. Aus diesen Messungen geht ferner hervor, daß es für Abklingmessungen genügt, eine Linie mit einer anderen derselben Platte zu vergleichen.

Es wäre noch wünschenswert, die Messung der Abklingkonstante an homogenen Kanalstrahlen auszuführen, um noch einen möglichen Einfluß verschiedener Geschwindigkeitsverteilung auszuschließen.

Zusammenfassung

Die Abklingung von Wasserstoffkanalstrahlen folgt einem reinen Exponentialgesetz ohne jegliche Abweichung in der Nähe des Spaltes. Weder die von W. Wien gefundene Abweichung noch die von J. Stark gefundene Abklingung eines Stoßleuchtens sind Atomeigenschaften.

Im Gegensatz zur klassischen Theorie wird ferner gefunden, daß die Abklingkonstante für die Balmerserie unabhängig von der Wellenlänge ist.

Für die Anregung zu dieser Arbeit und das fördernde Interesse während ihrer Ausführung danke ich Hrn. Geh. Rat Professor Dr. W. Wien herzlichst.

---

[1] Bekanntlich stimmt dies nicht mit den Ergebnissen der Quantenmechanik überein. Da sich indessen die Gleichheit der Abklingung bei allen bisher untersuchten Serien gezeigt hat, so wird man erwarten können, daß für ein einfaches experimentelles Ergebnis sich auch eine einfache Theorie finden wird.

(Eingegangen 8. August 1928)

8. *Bemerkungen über eine durch Röntgenstrahlen erregte ultraviolette Lumineszenz des Calciumoxyds und des Calciumsulfids;*

von Erich Rumpf

(Aus dem Physikalischen Institut der Universität Graz; Nr. 61)

Gelegentlich meiner Untersuchungen[1]) über die Mischkristalle der CaS- und SrS-Mischphosphore nach der Debye-Scherrer-Methode bemerkte ich, daß die Filme an den Enden, also in der Nähe des eintretenden Röntgenstrahlenbündels, zum Teil eine sehr starke Schwärzung des Untergrundes aufwiesen. Während die Debye-Scherrer-Diagramme des SrS-Sm-Phosphors fast ebenso klar waren wie Steinsalzaufnahmen, machte sich mit zunehmender Ca-Konzentration eine zunehmende Schwärzung des Untergrundes bemerkbar, die bei Aufnahmen von CaS-Sm-Phosphoren geradezu äußere schwache Linien verdeckte. (In den Filmkopien, die ich zur Herstellung des Klischees von Fig. 2 (a. a. O.) anfertigte, wurde diese störende Schwärzung dadurch kompensiert, daß ich Filmmitte und Filmende verschieden lang belichtete.) Weitaus am stärksten war aber diese Schwärzung, als ich zur Kontrolle der Phosphorstruktur reines CaO aufnahm; hier mußte ich, um überhaupt ausmeßbare Diagramme zu erhalten, die Filme während der Aufnahme mit einer roten Gelatinefolie bedecken.

Ich stellte mir nun die Aufgabe, die Ursache dieser Schwärzung näher zu untersuchen. Nicht nur, weil ich in ihr eine vielleicht an sich interessante Phosphoreszenz vermutete, sondern weil der Verdacht gegeben war, daß die Schwärzung der CaS-Aufnahmen durch Spuren von unverbrauchtem CaO hervorgerufen werden könnte, womit die a. a. O. gemachten

---

[1]) E. Rumpf, Ann. d. Phys. 84. 313. 1927.

Konzentrationsangaben natürlich korrekturbedürftig wären. Wie schon erwähnt, ließ sich die zu untersuchende Strahlung durch dünne rötliche Gelatinefolien absorbieren; weil nun außerdem die verwendeten Agfaröntgenfilme für sichtbares Licht recht unempfindlich sind, so war zu vermuten, daß hier eine relativ intensive ultraviolette Lumineszenz vorliegen dürfte.

Demnach stellte ich einen kleinen Quarzspektrographen (Firma Fritz Köhler) unmittelbar vor das Aluminiumfenster meiner Röntgenröhre mit Cu-Antikathode so zwar, daß das Spaltrohr ungefähr im rechten Winkel gegen das austretende Röntgenbündel orientiert war. Die zu untersuchenden Präparate wurden mittels „Radiolack“ von de Haen oder mittels Paraffin auf Glimmerplättchen aufgetragen und knapp vor dem Spalt schräg so aufgestellt, daß die Präparatseite sowohl dem Aluminiumfenster, als auch dem Spalt zugewendet war. Durch Vorversuche hatte ich mich davon überzeugt, daß weder der Radiolack noch Paraffin, noch die Glimmersorte eine störende Strahlung aussenden; Deckgläschen statt der Glimmerplättchen zu verwenden, erwies sich als untunlich, weil sie bei Röntgenbestrahlung schwach bläulich leuchten.

Mit dieser einfachen Versuchsanordnung konnte ich eine bandenartige ultraviolette Lumineszenz aller untersuchten Calciumoxydpräparate nachweisen, welche vermutlich von Verunreinigungen herrührt, die auch in den reinsten Präparaten anscheinend nicht zu vermeiden ist. Ich konnte zwei solche Banden trennen, welche wahrscheinlich von zwei verschiedenen Verunreinigungen hervorgerufen werden, weil sie in verschiedenen Präparaten mit verschiedener Intensität auftreten. Durch sehr langes und intensives Glühen (1400° C) scheinen diese Verunreinigungen zum Teil zu verflüchtigen, weil hierbei die Banden unvergleichlich schwächer werden und sich auch durch „Löschen“ und abermaliges schwächeres Glühen nicht mehr in der früheren Intensität wiederherstellen lassen.

Die weitaus stärkere Bande hat ihr deutliches Maximum etwa zwischen 345 und 375 mμ, ist aber zu verfolgen bis gegen 430 mμ; wie weit sie in Richtung der kürzeren Wellenlängen reicht, läßt sich nicht angeben, weil hier, durch ein oft kaum merkliches Minimum bei 340 mμ getrennt, die zweite, viel schwächere Bande einsetzt, welche bis gegen 280 mμ zu verfolgen ist und ein sehr flaches Maximum zwischen 320 und 330 mμ erkennen läßt.

Ich habe folgende CaO-Präparate untersucht:

1. Von der Firma Trommsdorff (pro Analyse, Vorkriegsware). Dieses scheint in der hier in Betracht kommenden Hinsicht das reinste aller mir zur Verfügung stehenden Präparate zu sein. *Die stärkere Bande ist kaum, die schwächere Bande überhaupt nicht zu erkennen*; auch kein sichtbares Leuchten.

2. Von der Firma de Haen (aus Doppelspat, Vorkriegsware). *Beide Banden gut ausgebildet*; *außerdem Banden länger als 540 mμ*; leuchtet sichtbar orange. (Nach Hrn. Travniček**s** Erfahrungen für Phosphorbereitung zu unrein.)

3. Von der Firma Kahlbaum (pro Analyse, Vorkriegsware, uneröffnete Originalflasche). *Stärkere Bande gut ausgebildet, schwächere Bande nur bei kräftiger Überexposition der stärkeren zu erkennen.* Leuchtet sichtbar blaugrünlich; nach Löschen und abermaligem Glühen zart violett.

4. Präparat von Hrn. **Travniček**, in unserem Institut sorgfältig aus reinstem Laaser Marmor für seine Phosphore hergestellt. *Beide Banden vorhanden*; leuchtet sichtbar orange.

Mit diesem Präparat habe ich die größte Anzahl von Versuchen angestellt: teils mit Schwermetallzusätzen, mit und ohne Schmelzmittel, teils nur mit Veränderung des Wassergehaltes, indem ich das reine, fein gepulverte CaO kürzere oder längere Zeit unter einem Glassturz mit Wasserdampf stehen ließ bzw. glühte.

Zusatz von Schmelzmittel (LiF) zu reinem CaO schwächt die Intensität beider Banden beträchtlich; Zusätze von Cu bzw. Mn zu reinem CaO verursachen je eine weitere Bande bei 450—480 mμ bzw. 440—470 mμ.

Die Versuche mit Wasserdampf wurden vom Gesichtspunkte unternommen, daß eine beginnende Umsetzung in $Ca(OH)_2$ vielleicht zur Luminiszenzerregung von CaO erforderlich ist. Daher wurden mit den spektrographischen Untersuchungen parallelgehende Untersuchungen der Kristallstruktur (**Debye-Scherrer**) vorgenommen. Es zeigte sich, daß Wasseraufnahme in geringsten Mengen sowohl das sichtbare als das ultraviolette Leuchten zerstört und daß der Umbau vom CaO- zum $Ca(OH)_2$-Gitter anscheinend sprungweise vor sich geht.

Die Untersuchung von *Calciumsulfid* ergab eine typisch dem CaO sehr ähnliche ultraviolette Luminiszenz, aber von unvergleichlich geringerer Intensität. CaS war aus obigem Präparat Nr. 4 hergestellt: es erwies sich bei einer Kristalluntersuchung als gut durchkristallisiert. Die „schwächere Bande“ konnte ich trotz längerer Exposition nicht wiederfinden; die stärkere Bande war aber, wenn auch mit sehr geringer Intensität, vorhanden, jedoch um etwa 10 mμ nach längeren Wellen deutlich verschoben, also mit einem Maximum etwa zwischen 355—385 mμ. Sichtbares Leuchten zitronengelb.

Es lag nahe zu vermuten, daß *Calciumselenid* ebenfalls eine derartige Luminiszenz bei Erregung durch Röntgenstrahlen aussende; vielleicht mit einer abermaligen Verschiebung nach längeren Wellen. Leider stand mir hiervon nur ein recht unreines Präparat (hergestellt aus obigem CaO Nr. 4 und Se von zweifelhafter Reinheit) zur Verfügung, an dem ich aber keinerlei Luminiszenz mit dem Quarzspektrographen beobachten konnte (sichtbares Leuchten schwach, unbestimmt weißlich). Dementsprechend zeigte auch eine mit diesem Präparat hergestellte Debye-Scherrer-Aufnahme nur eine sehr geringe Schwärzung des Untergrundes.

Über die Dauer des ultravioletten Leuchtens kann ich keine Angaben machen; das durch die Röntgenstrahlung erregte sichtbare Leuchten hat aber eine deutlich merkbare, wenn auch sehr kurze Abklingungszeit.

Zusammenfassend kann man sagen: Calciumoxyd und Calciumsulfid zeigen bei Erregung durch Röntgenstrahlen (CuKα) eine ultraviolette Luminiszenz, die wahrscheinlich auf unvermeidliche Verunreinigungen zurückzuführen sind. Willkürlicher spurenweiser Zusatz von Cu oder Mn erzeugt je eine weitere ultraviolette Bande. Die Wellenlänge der vom CaS ausgesendeten Luminiszenz ist um etwa 10 mμ größer als die von CaO ausgesendete und außerdem viel schwächer. Damit ist wohl der eingangs ausgesprochene Verdacht, daß die in früheren Arbeiten verwendeten CaS-Präparate nennenswerte Mengen von CaO enthalten könnten, widerlegt.[1])

Ich habe zu danken: Hrn. M. Travniček für vielfache Mühewaltung; den Sauerstoffwerken Andritz bei Graz für Überlassung von flüssiger Luft; Hrn. Prof. Dr. Robert Kremann für einen Quarzspektrographen aus der Sammlung des Instituts für Physikalische Chemie an der Universität Graz; der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für Beistellung einer modernen Quecksilberdampfpumpe von Leybold in Köln-Bayenthal.

---

1) Vgl. hierzu M. Travniček, Ann. d. Phys. 85. S. 645. 1928.

(Eingegangen 16. August 1928)

9. *Über die Gitterkonstanten von Calciumoxyd und Calciumhydroxyd;*

von Erich Rumpf

(Aus dem Physikalischen Institut der Universität Graz; Nr. 62)

Aus in der vorstehenden Arbeit dargelegten Gründen untersuchte ich eine größere Anzahl CaO- und $Ca(OH)_2$-Präparate nach der Debye-Scherrermethode. Hierbei fand sich, daß die von mir erhaltenen Gitterkonstanten mit den in der Literatur angegebenen Werten in Widerspruch stehen, bzw. genauer zu sein scheinen, weshalb ich glaube, meine Zahlen veröffentlichen zu sollen.

Die verwendete Apparatur habe ich gelegentlich einer früheren Arbeit[1]) beschrieben. Sie wurde nunmehr nur dadurch verbessert, daß an der dem Kristall benachbarten Blende in bekannter Weise ein Strahlenfänger angebracht wurde, um die „Ringe" von der Blende zu vermeiden. Die Kristallstäbchen wurden wieder mit der a. a. O. beschriebenen Stäbchenpresse hergestellt; es hat sich aber als Bindemittel geschmolzenes Paraffin vorteilhafter erwiesen als der dort verwendete „Radiolack".

Von CaO (NaCl-Typus) gelangten 12 Aufnahmen zur Ausmessung, und zwar verwendete ich die Linien: {111}, {200}, {211}, {220}, {311}, {222}, {400}, {331}, {420}, {422}, {333} und {440} der CuKα-Strahlung. Die Abstände wurden mit Maßstab und Lupe auf $^1/_{10}$ mm genau gemessen; die beiden engsten Linien wurden auch mit einem Kathetometer bestimmt, das $^1/_{50}$ mm abzulesen gestattet; infolge der natürlichen Unschärfe der Linien sind diese Messungen aber nur $^1/_{25}$ und $^1/_{20}$ mm genau. Die einzelnen Linien wurden mit entsprechenden Steinsalzaufnahmen (chem. rein, $a = 5{,}626$ ÅE) korrigiert.

---

[1] E. Rumpf, Ann. d. Phys. 84. S. 313. 1927.

Das so erhaltene Mittel aus allen Linien und Aufnahmen ergibt für die Gitterkonstante des CaO: 4,799 ± 0,002 ÅE;
V. M. Goldschmidt[1]) gibt an: . . . 4,802 ± 0,006 ÅE,
E. A. Harrington[2]) . . . . 4,797 ± 0,006 ÅE.

Von $Ca(OH)_2$, welches hexagonal nach dem CaJ_2-Typus kristallisiert, gelangten nur drei Aufnahmen zur Auswertung. Ich verwendete die Linien: {101}, {102}, {110}, {111}, {202} mit Kathetometermessung und die Linien: {211}, {212}, {114}, {213}, {220} mit Maßstabmessung. Bei der Berechnung benutzte ich mit G. R. **Levi** und A. **Ferrari**[3]) die Formel:

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \vartheta} = \frac{a}{\sqrt{1{,}333\,(h_1^2 + h_2^2 + h_1 h_2) + h_3^2/k^2}},$$

wo $k = c/a$ bedeutet und für meine Apparatur mit $\vartheta = B \cdot 0{,}4230$ (B ist der Abstand zweier Linien in Millimeter) zu rechnen ist, wozu noch die Steinsalzkorrektur kommt.

Die Methode der kleinsten Quadrate ergab:

$$a = 3{,}582 \pm 0{,}001, \quad c = 4{,}904 \pm 0{,}008 \text{ ÅE} \quad (k = 1{,}3692).$$

Im Handbuch der Physik[4]) finde ich:

$$a = 3{,}52 \text{ ÅE}, \quad c = 4{,}93 \text{ ÅE}, \quad (k = 1{,}40),$$

und E. A. **Harrington**[5]) gibt an:

$$a = 3{,}580 \pm 0{,}008 \text{ ÅE}, \quad c = 5{,}030 \text{ ÅE}, \quad (k = 1{,}405).$$

Eine für diese Untersuchungen nötige Hochvakuumpumpe aus Stahl wurde mir von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft zur Verfügung gestellt, wofür ich auch an dieser Stelle meinen wärmsten Dank ausspreche.

---

[1] V. M. **Goldschmidt**, Geochem. Verteilungsgegesetze VIII. Oslo 1927. S. 146.

[2] E. A. **Harrington**, Am. Journ. of Science 13. S. 467. 1927.

[3] G. R. **Levi** u. A. **Ferrari**, Atti della Reale Accademia dei Lincei 33. S. 397. 1924.

[4] P. P. **Ewald**, 24. Kap. 4. S. 342.

[5] E. A. **Harrington**, a. a. O.

(Eingegangen 16. August 1928)

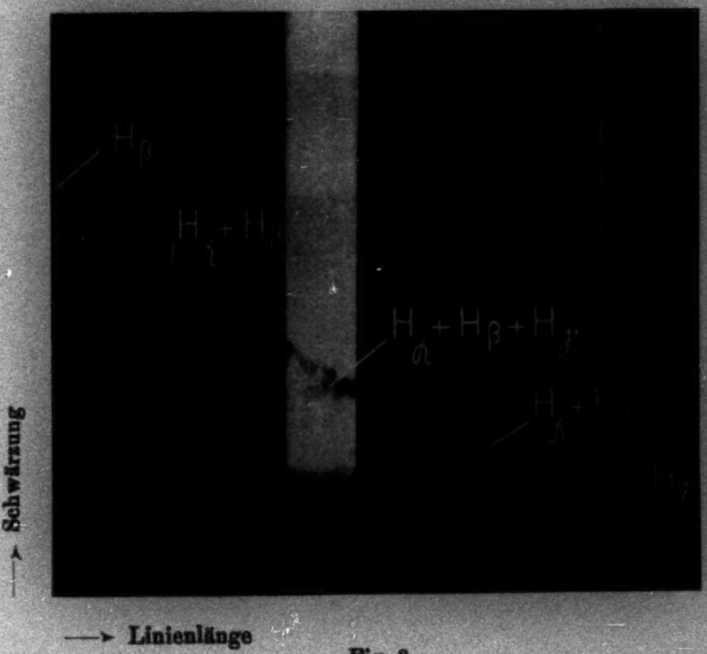

Hβ
Hγ + Hβ
Hα + Hβ + Hγ
Hα +
Hγ
→ Schwärzung
→ Linienlänge

Fig. 3

J. Port

1928 № 21

ANNALEN DER PHYSIK

VIERTE FOLGE. BAND 87

---

1. *Untersuchungen der kontinuierlichen Röntgenstrahlung dünner Aluminiumfolien;*
von Helmuth Kulenkampff

Inhaltsübersicht: Einleitung. I. Die Versuchsanordnung; II. Untersuchungen über die spektrale Zusammensetzung der Strahlung; III. Isochromaten; IV. Die azimutale Intensitätsverteilung.

Einleitung

Die Eigenschaften der kontinuierlichen Röntgenstrahlung sind in zahlreichen Untersuchungen bereits sehr eingehend erforscht worden. Alle diese Untersuchungen leiden jedoch an dem Übelstand, daß zwei störende Einflüsse vorhanden sind, welche es erschweren, aus den Beobachtungen Schlußfolgerungen auf die wahre Natur des Emissionsvorganges zu ziehen. Es sind dies einmal der *Geschwindigkeitsverlust*, den die Kathodenstrahlen beim Eindringen in die Antikathode einer Röntgenröhre erleiden. Er bewirkt, daß auch bei konstanter Gleichspannung an der Röhre die Strahlung von Elektronen aller Geschwindigkeiten vom Höchstwert bis herab zum Werte Null erzeugt wird. Es kommt hinzu der störende Einfluß der *Diffusion* der Kathodenstrahlen, d. h. die allmählichen Ablenkungen der Elektronen aus ihrer geradlinigen Bahn, wodurch die ursprünglich vorhandene Vorzugsrichtung weitgehend aufgehoben wird.

Man kann, soweit es sich um den Geschwindigkeitsverlust allein handelt, seinen Einfluß, etwa auf die Gestalt des Spektrums, rechnerisch eliminieren, da die Abhängigkeit der spektralen Energieverteilung von der Kathodenstrahlgeschwindigkeit bekannt ist. Man kann aber nicht in einer analogen Weise den Einfluß der Diffusion in Rechnung setzen bei allen denjenigen Problemen, bei denen eine Abhängigkeit von der Emissionsrichtung zu untersuchen ist; Beobachtungen gewöhnlicher Art können hier nur eine undefinierte Mitteilung ergeben. Da aber tatsächlich Geschwindigkeitsverlust und Diffusion nicht trennbar sind, und da weiter angenommen werden muß, daß letzten Endes alle Eigenschaften der Bremsstrahlung von der Emissionsrichtung abhängig sind, ist es ungewiß, wie weit man bei Eliminierung nur des einen Einflusses richtige Gesetzmäßigkeiten für den ursprünglichen Emissionsprozeß erhält.

Man muß also, wenn man hier zu weitergehenden Erkenntnissen gelangen will, experimentelle Bedingungen schaffen, welche Geschwindigkeitsverlust und Diffusion *von vornherein* soweit als möglich ausschalten. Man kann dies, und beides zugleich, erreichen, wenn man die Kathodenstrahlen nicht auf eine massive Antikathode auffallen läßt, sondern auf eine so dünne Schicht, daß sie mit nur wenig verminderter Geschwindigkeit und ohne starke Ablenkung hindurchgehen. Dabei soll sich diese letzte Forderung selbstverständlich nicht beziehen auf diejenigen, sehr wenigen Elektronen, die in einem Einzelprozeß stark abgelenkt wurden und einen einmaligen großen Energieverlust erlitten haben; denn es sind dies offenbar gerade die Prozesse, die zur Entstehung von Röntgenstrahlen Anlaß geben. Es soll vielmehr erreicht werden, daß bis zum Eintreten eines solchen Prozesses die Elektronen ihre ursprüngliche Richtung und Geschwindigkeit noch nicht merklich verändert haben.

Zur Realisierung solcher Verhältnisse wird man im wesentlichen zwei verschiedene Wege einschlagen können: Verwendung eines Gases oder einer dünnen Metallfolie als „Antikathode". Eine Anordnung der ersten Art ist kürzlich von Duane[1]) beschrieben und zu einigen Messungen verwendet worden. Als gasförmige, dünne Antikathode dient ihm ein Quecksilberdampfstrahl in einer den gewöhnlichen Diffusionspumpen ähnlichen Anordnung. Bei der hier verwendeten und im folgenden näher beschriebenen Anordnung werden sehr dünne, in einem weiten Raume frei ausgespannte Metallfolien als Antikathode verwendet. Ich habe diese Methode gewählt, weil sie einmal in der Auswahl des Materials mehr Freiheit gewährt, vor allem aber, weil mir die Verwendung eines Dampfstrahls den Nachteil zu haben

---

1) W. Duane, Proc. Nat. Acad. 13. S. 662. 1927; 14. S. 450. 1928.

schien — und die Angaben in Duanes Veröffentlichungen haben dies bestätigt —, daß dort der Entstehungsort der Röntgenstrahlen in seiner Lage und Ausdehnung schlecht definiert und daß eine beträchtliche Strahlung von umgebenden massiven Metallteilen schwer vermeidbar ist. Allerdings muß dafür ein erheblicher anderer Nachteil in Kauf genommen werden: die geringe Belastbarkeit solcher Folien. Die Intensität der Röntgenstrahlen reicht dann nicht aus für eine spektrale Zerlegung mit dem Kristallspektrometer, jedenfalls nicht bei den bisher üblichen Meßmethoden.1) Es hat sich aber als möglich erwiesen, durch geeignete Verwendung von Filtern das Spektrometer so weit zu ersetzen, daß die hier angestrebte erste orientierende Übersicht erreicht werden konnte.

I. Die Versuchsanordnung

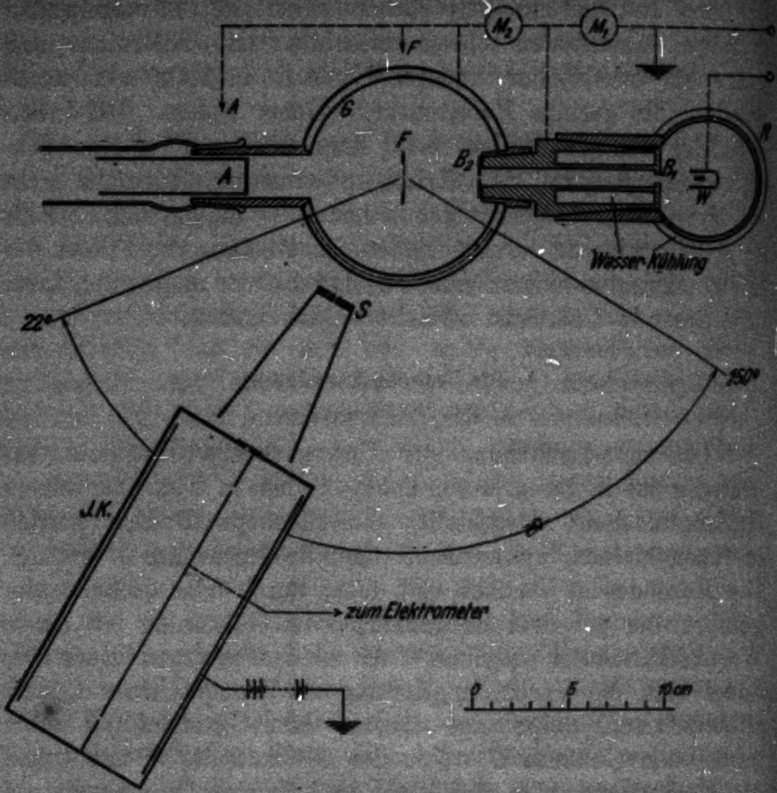
1. Die Röntgenröhre

Die zur Ausführung der Untersuchungen benutzte Anordnung ist in ihren wesentlichen Teilen in Fig. 1 in einem Horizontalschnitt dargestellt. Die Kathodenstrahlen werden in einer kleinen, zylindrischen Metallröntgenröhre R erzeugt. Die Kathode ist vertikal von oben, durch Glas isoliert, eingeführt; der geerdete Röhrenkörper ist vollständig mit einem Wasserkühlmantel umgeben. An seinem unteren Ende befindet sich die Verbindungsleitung zur Pumpe, einer Quecksilberdiffusionspumpe aus Quarz; eine Zweigleitung führt direkt zum Gehäuse G. Von der Glühkathode W aus treten die Kathodenstrahlen durch die kreisförmige Öffnung B_1 von 5 mm Durchmesser in den anschließenden wassergekühlten Kanal; sie verlaufen von hier ab vollständig im feldfreien Raum. Durch die Blende B_2 von 2 mm Durchmesser am anderen Ende des Kanals wird sodann ein wohldefiniertes paralleles Kathodenstrahlbündel ausgeblendet. Dieses trifft auf die Metallfolie F, die im Mittelpunkt des zylindrischen Gehäuses G an einem leichten Messing- oder Aluminiumrahmen frei aufgehängt ist. Nach dem Durchgang durch die

---

1) Auch Duanes Anordnung scheint keine nennenswert größere Intensität zu liefern, obwohl die Belastbarkeit eines Dampfstrahls wohl praktisch beliebig groß ist. Die obengenannte falsche Strahlung bedingt hier eben eine sehr scharfe Ausblendung.

Folie läuft das Strahlenbündel, etwas verbreitert, weiter in das gegenüberliegende Ansatzrohr und trifft dort auf die wassergekühlte, durch einen Glasschliff eingeführte Anode A,



Versuchsanordnung
Fig. 1

Der Rahmen der Folie wird an einem dünnen Stiel von oben her gehalten und läßt sich vermittels zweier exentrisch angeordneter Glasschliffe sowohl um eine vertikale Achse drehen als auch ganz aus dem Wege der Kathodenstrahlen herausklappen. Er war meist rechtwinklig zur Kathodenstrahlrichtung gestellt; nur bei Messungen in der 90°-Richtung mußte er um etwa 5° aus dieser Stellung herausgedreht werden. Das Gehäuse *G* besteht aus einem Messingzylinder aus 10 cm Innendurchmesser und 5 mm Wandstärke. Um die Röntgenstrahlen austreten zu lassen, ist in der Ebene des

Kathodenstrahls in seine Wandung ein durchlaufender Schlitz von 7 mm Höhe eingefräst und mit 0,1 mm starkem Aluminiumblech verschlossen. Er ermöglicht es, die Strahlung in einem Winkelbereich (Azimut ϑ) von 22 bis 150° zu beobachten.

Die gewählte Anordnung verfolgt den Zweck, einmal die empfindliche Folie vor der Einwirkung des elektrischen Feldes zu schützen und, durch die große Entfernung von der Kathode, die Bildung eines Belags von verdampfendem Wolfram auf ihr möglichst zu verhindern. Sodann sollte durch die scharfe Ausblendung des Kathodenstrahls und die Anordnung der Folie inmitten eines verhältnismäßig weiten Raumes erreicht werden, daß nur ein scharf definierter Brennfleck auf ihr entsteht und Strahlung von benachbarten festen Metallteilen möglichst vermieden wird. Ob diese Bedingung eines klaren Brennflecks erfüllt ist, ließ sich am sichersten durch photographische Lochblendenaufnahmen feststellen. Bei richtiger Justierung des Strahlengangs zeigten solche Aufnahmen, auch wenn sie stark überexponiert wurden, lediglich das scharf umrissene, kreisrunde Bild des Kathodenstrahlbrennflecks auf der Folie.

2. Die Spannungsquelle

Zum Betrieb der Röntgenröhre diente eine Gleichspannungsanlage der im Prinzip bekannten Art: der hochgespannte Wechselstrom eines Transformators wird durch Glühventile gleichgerichtet und durch Kondensatoren und Drosselspulen — in der Hullschen Schaltung — von Fluktuationen möglichst befreit. Die Anlage ist von der Firma Siemens & Halske A.-G. unter dem Gesichtspunkt besonders hoher Konstanz der Spannung bei großer Leistung konstruiert worden. Durch sehr reichliche Dimensionierung der Kondensatoren (insgesamt 0,25 μF) und Drosseln ist erreicht worden, daß trotz Verwendung niedriger Periodenzahl (50) die Fluktuation sehr gering ist; nach Messungen, die im vorigen Jahre im Wernerwerk der Siemens & Halske A.-G. ausgeführt wurden, beträgt sie etwa 0,5 Volt pro Milliampere Sekundärstrom. Auf die Erreichung besonders hoher Spannungen wurde bei der Anlage verzichtet; sie gibt bei einseitiger Erdung maximal 60 kV und vermag bis 100 mAmp. zu liefern.

Ich habe bei den vorliegenden Untersuchungen meist mit einer Stromstärke von etwa 6 mAmp. gearbeitet; die Fluktuation der Wechselspannung beträgt also bei mittleren Spannungen nur etwa 0,1 Promille. Gute Konstanz der Effektivspannung über lange Beobachtungszeiten war durch die Möglichkeit gegeben, den Antriebsmotor des Wechselstromgenerators aus einer im Institut befindlichen Akkumulatorenbatterie zu speisen.

Die Bestimmung der Sekundärspannungen habe ich ausgeführt durch Aufnahme von Röntgenisochromaten mittels einer besonderen Anordnung mit Ionisationsspektrometer und Metallröntgenröhre normaler Art. Es wurden Isochromaten für verschiedene Wellenlängen und bei verschiedener Belastung aufgenommen, so daß weiterhin die Messung der jeweiligen Primärspannung ausreichte. Diese läßt sich durch sehr gute Reguliervorrichtungen auf etwa 1 Promille eines gewünschten Wertes einstellen.

Zur Strommessung dient einmal das Milliamperemeter M_1, das in die Erdleitung der Röntgenröhre eingeschaltet ist; es mißt den Gesamtstrom, der während einer Meßreihe konstant gehalten werden muß, da die Spannung in ziemlich starkem Maße von der Belastung abhängt. Der durch die Blende B_2 hindurchgehende und auf die Folie auftreffende Strom ist nur ein kleiner Teil (etwa $^1/_{100}$) dieses Gesamtstromes; da der Bruchteil etwas von der Spannung abhängt, mußte er gesondert gemessen werden. Zu diesem Zweck ist das mit der Folie und der Anode A leitend verbundene Gehäuse G vom Kanal $B_1 B_2$ isoliert und durch das Galvanometer M_2 abgeleitet; dieses mißt also den hier eintretenden Strom allein.

Der Spannungsbereich, in dem Messungen ausgeführt werden konnten, ist beschränkt; nach der Seite der niedrigen Spannungen durch die Tatsache, daß dann auch die dünnsten verwendbaren Folien die zu stellenden Anforderungen nicht mehr erfüllen, nach der Seite hoher Spannungen durch den Umstand, daß in der mit vielen unvermeidlichen Kittungen und Schliffen versehenen Entladungsröhre kein extrem hohes Vakuum erhalten werden konnte. Sie arbeitete störungsfrei nur bis zu Spannungen von etwa 38 kV.

3. Die Messung der Strahlungsintensität

Die Messungen an der Röntgenstrahlung wurden ausschließlich nach der Ionisationsmethode ausgeführt. Die hierfür benutzte Ionisierungskammer (vgl. Fig. 1) besteht aus einem Messingrohr von 8 cm Durchmesser und 18 cm Länge. Das Rohr ist mit zwei Deckeln luftdicht verkittet; der vordere besitzt einen mit 0,1 mm Aluminium verschlossenen Spalt zum Eintritt der Strahlung. Im Innern befinden sich die Elektroden; die eine, in Gestalt eines etwas engeren Aluminiumrohres, wird durch Anodenbatterien auf 200 Volt aufgeladen, die zweite stabförmige Elektrode von 135 mm Länge ist durch einen Quarzisolator herausgeführt und mit einem Saitenelektrometer verbunden, dessen Empfindlichkeit im allgemeinen auf etwa 100 bis 200 Skalenteile pro Volt eingestellt wurde. Beiderseits dieser zweiten Elektrode sind geerdete Verlängerungen angebracht, so daß im mittleren Teile auf einer definierten Länge ein homogenes elektrisches Feld besteht.

Zur Erhöhung der Empfindlichkeit wurde die Kammer mit Jodmethyldampf (CH_3J) gefüllt, und zwar bei allen hier beschriebenen Messungen von 100 mm Druck. Bei höheren Drucken traten Schwierigkeiten wegen der Kittungen an der Kammer auf.

Die Ionisierungskammer ist um eine durch die Mitte des Foliengehäuses G gehende vertikale Achse drehbar, so daß Messungen in jeder Richtung ausgeführt werden können. Die in einer bestimmten Richtung von der Folie ausgehende Röntgenstrahlung wird durch den mit der Kammer drehbaren Spalt S — und nur durch diesen allein — begrenzt. Er ist 0,9 mm weit; die Winkeldivergenz des ausgeblendeten Strahlenbündels (in der ϑ-Richtung) beträgt unter Berücksichtigung der Brennfleckgröße je nach der Beobachtungsrichtung etwa 0,8 bis 2,5°. Der Eintrittsspalt an der Kammer ist so weit, daß auch im größten und kleinsten Azimut, wo das Spaltbild des Kathodenstrahlbrennflecks am breitesten erscheint, das durch S begrenzte Bündel noch voll in die Kammer eintreten kann. Um seitliche falsche Strahlung, die von der Blende B_2 und der Anode A stammen kann, am Eintritt in die Ionisierungskammer zu hindern, sind am Spaltträger seitliche Abblendungen angebracht.

Der Spalt *S* ist in seiner Ebene horizontal verschiebbar, wodurch eine genaue Einstellung auf den Brennfleck ermöglicht wird. Außerdem gestattet diese Anordnung eine Prüfung, wieweit noch Strahlung von der Innenwand des Gehäuses *G*, auf die gestreute Kathodenstrahlen auftreffen können, vorhanden ist; durch Lochblendenaufnahmen ist diese nicht erkennbar, da sie nur einen allgemeinen Schleier geben wird. Man braucht, um diese „Streustrahlung“ zu bestimmen, den Spalt *S* nur so weit nach links und rechts zu verschieben, daß direkte Strahlung von der Folie nicht mehr in die Kammer gelangen kann. Es hat sich gezeigt, daß eine solche Streustrahlung nur unter sehr kleinen und sehr großen Winkeln mit merklicher Intensität vorhanden ist; die Ursache hierfür ist die, daß der Kathodenstrahl beim Durchgang durch die Folie etwas mehr verbreitert wird, als der Öffnung des Ansatzrohres bei *A* entspricht. Eine Erweiterung dieses Rohres hätte eine weitere Einschränkung der Beobachtungsmöglichkeit nach kleinen und großen Winkeln zu mit sich gebracht; ich habe es deshalb vorgezogen, wo es nötig war, die Streuintensität gesondert zu messen.

4. Wahl der Metallfolien; Geschwindigkeitsverlust und Diffusion

Da der Geschwindigkeitsverlust nach Lenard annähernd massenproportional ist, wären, von diesem Gesichtspunkt aus, schwere Metalle deshalb vorzuziehen, weil sie größere Intensität der Röntgenstrahlen liefern. Man überlegt sich nämlich leicht, daß für Schichten gleichen Gewichtes die Intensität etwa der Atomnummer proportional zu erwarten ist; so habe ich auch gefunden, daß Folien aus Blattgold von etwa 0,08 μ Dicke gegenüber solchen aus Blattaluminium von etwa 0,6 μ Dicke eine ungefähr 4 bis 5fache Strahlungsintensität geben.

Zwei Gründe aber sprechen gegen die Wahl schwerer Metalle. Einmal der Umstand, daß sie bei Schichten, die gleichen Geschwindigkeitsverlust bewirken, die Kathodenstrahlen stärker diffus machen als leichte Metalle. Man müßte also beim schweren Metall zu entsprechend noch dünneren Folien übergehen und büßt dann wieder den Vorteil der größeren Intensität ein, während andererseits dünnere Folien — ich habe Versuche gemacht mit Goldfolien, die nach dem Verfahren von Lauch und Ruppert[1]) hergestellt wurden — sehr viel empfindlicher sind. Hierzu kommt, daß die Eigenstrahlung der schweren Elemente (*L*-Serie von Au) stören kann, da eine exakte spektrale Zerlegung hier nicht möglich war.

So habe ich späterhin ausschließlich *Aluminium* verwendet, und zwar gewöhnliches käufliches Blattaluminium, dessen Dicke etwa 0,6 μ beträgt. Diese Dicke scheint, trotz der im einzelnen recht ungleichmäßigen Struktur, ziemlich konstant zu sein; verschiedene Folien ergaben innerhalb etwa 20 Proz. die gleiche Strahlungsintensität. Sie sind verhältnismäßig widerstandsfähig und vertragen bis zu Spannungen von etwa 20 kV herunter noch eine Belastung von etwa 0,1 Milliamp., bei einem Brennfleck von 6 qmm. Um eine Folie nicht zu gefährden, habe ich meist die Belastung nur etwa halb so groß gewählt. Diese geringe Stromstärke (weniger als der hundertste Teil des bei einer normalen Röntgenröhre üblichen) ist vor allem verantwortlich für die so außerordentlich geringe Strahlungsintensität.

Aluminiumfolien dieser Dicke genügen im übrigen den zu stellenden Anforderungen einigermaßen, sofern man nicht zu geringe Kathodenstrahlgeschwindigkeiten verwenden will. Die *Größe des Geschwindigkeitsverlustes* (ausgedrückt als Energieverlust, in Voltmaß) läßt sich rechnerisch aus dem Thomson-Whiddingtonschen Gesetz

$$V_x^2 = V_0^2 - b \cdot x$$

bestimmen. Mit $b = 9{,}7 \cdot 10^{11}$ und für die Schichtdicke $x = 6 \cdot 10^{-5}$ cm erhält man die folgenden Werte für die bei den späteren Messungen verwendeten Geschwindigkeiten:

Geschwindigkeit	16,4	24,0	31,0	37,8 kV
Geschwindigkeitsverlust . .	11	5,2	3,2	2,0 Proz.

Wegen der ungleichmäßigen Struktur der Aluminiumfolien muß man allerdings damit rechnen, daß größere Geschwindigkeitsverluste vorkommen, die wohl bis zum 1,5- bis 2fachen der hier berechneten Werte gehen können.

Experimentelle Anhaltspunkte hierüber ergaben sich aus einem Vergleich der Röntgenstrahlintensität mit derjenigen einer massiven Aluminiumantikathode (vgl. § 7), ferner aus dem Anfangsanstieg der in § 10 besprochenen Isochromaten.

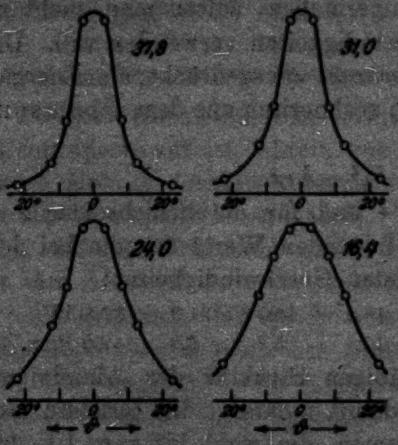
---

1) K. Lauch und W. Ruppert, Phys. Ztschr. 27. S. 452. 1926.

Beide Bestimmungen sind natürlich recht indirekt und dadurch unsicher; ich begnüge mich deshalb mit der Angabe, daß sie die hier abgeleitete Größenordnung gut bestätigen (z. B. etwa 4—6 Proz. bei 31 kV).

Die *Größe der Diffusion* ist schwieriger anzugeben. Um einen jedenfalls qualitativen Anhalt zu bekommen, habe ich an Stelle der Anode A (vgl. Fig. 1) eine aus einem vorne offenen Rohr bestehende Anode angebracht, die in verschiedene Entfernungen von der Folie eingestellt werden konnte. Es kann also damit der in einen bestimmten Winkelbereich entfallende Teil der durchgehenden Elektronen bestimmt werden; die Zahlen, die sich ergeben, sind allerdings nur qualitativ zu werten, da das offene Rohr sekundäre und rückdiffundierende Elektronen entweichen lassen kann. Die folgende Zusammenstellung gibt, für die schon oben angeführten Geschwindigkeiten, den Bruchteil der Elektronen an, die nach dem Durchgang durch die Folie um nicht mehr als ± 15° abgelenkt sind:

Geschwindigkeit	16,4	24,0	31,0	37,8 kV
Innerhalb ± 15° verbleiben . .	25	36	48	58 Proz.



Verteilungskurven der Kathodenstrahlen nach dem Durchgang durch die Aluminiumfolie

Fig. 2

Fig. 2 erläutert diese Verhältnisse in etwas anderer Darstellung, die besser mit den weiter unten wiedergegebenen Verteilungskurven der Röntgenstrahlintensität vergleichbar ist. Es ist hier als Ordinate, in relativem Maß, diejenige Anzahl der Elektronen aufgetragen, die unter dem betreffenden Winkel ϑ in die Raumwinkeleinheit gestreut werden.

Man bemerkt, daß die Diffusion selbst in dieser sehr dünnen Schicht nicht unbeträchtlich ist, zumal wieder auf die verstärkende Wirkung der ungleichmäßigen Dicke hinzuweisen ist. Andererseits ist aber auch zu beachten, daß die Diffusion (wie übrigens auch der Geschwindigkeitsverlust) sich erst allmählich in der Schicht einstellt, daß also im Mittel mit geringeren Werten zu rechnen wäre.

Die Anforderungen, die an eine dünne Schicht zu stellen waren, sind somit für die größeren Geschwindigkeiten hinreichend gut erfüllt, bei den geringeren, besonders bei 16,4 kV, dagegen nicht mehr im wünschenswerten Maße, was bei den betreffenden Messungen zu berücksichtigen sein wird. Noch dünnere Schichten sind aber gerade aus Aluminium schwer herstellbar.

II. Untersuchungen über die spektrale Zusammensetzung der Strahlung

5. Allgemeine Spektralgleichung

Die Intensitätsverteilung im kontinuierlichen Spektrum einer *massiven* Antikathode läßt sich bekanntlich am einfachsten darstellen, wenn man die Intensität J_ν in Frequenzeinheiten rechnet. Die Spektralgleichung lautet dann:

$$J_\nu = C \cdot Z(\nu_0 - \nu), \tag{1}$$

worin ν_0 die der Röhrenspannung V entsprechende Grenzfrequenz, Z die Atomnummer des Antikathodenelementes und C eine von V und Z unabhängige Konstante bedeuten. Sie gilt für die unter $\vartheta = 90^\circ$ emittierte Strahlung und ist abgeleitet aus Messungen[1]), die sich nur bis zu 12 kV erstrecken; aus Isochromatenmessungen von Webster und Hennings[2]) ist aber mit sehr großer Wahrscheinlichkeit zu schließen, daß sie auch für höhere Spannungen noch gültig ist. Es ist zu bemerken, daß sie in der Form (1) nur angenähert richtig ist; will man den genauen beobachteten Verlauf wiedergeben, so ist rechts noch ein Summand hinzuzufügen, der jedoch gegenüber dem ersten Gliede klein ist und, da er Z^2 proportional ist, hier bei Aluminium vernachlässigt werden kann.

Soweit man nur die Geschwindigkeitsverluste in der massiven Antikathode in Betracht zieht, läßt sich hieraus sofort, wie Webster und Hennings (a. a. O.) gezeigt haben, die für eine *dünne Schicht* zu erwartende Intensitätsverteilung (i_ν) durch Differentiation nach V (oder ν_0) ableiten. Man erhält für die Schichtdicke dx

---

[1]) H. Kulenkampff, Ann. d. Phys. 69. S. 548. 1922.

[2]) D. L. Webster und A. E. Hennings, Phys. Rev. 21. S. 312. 1923; vgl. auch R. Glocker und E. Kaupp, Ztschr. f. techn. Physik 7. S. 434. 1926.

$$i_\nu \, dx = C' \cdot Z \cdot \left(\frac{d\,V}{d\,x}\right) \cdot dx \tag{2}$$

mit der neuen, durch eine einfache Umrechnung aus C abzuleitenden Konstanten C'. Die Intensität im Spektrum einer dünnen Schicht sollte also von der Frequenz unabhängig sein, und zwar ist, wie hervorgehoben werden mag, Voraussetzung für die Gültigkeit dieser Ableitung lediglich die, daß beim Eindringen der Kathodenstrahlen in die Antikathode die Geschwindigkeitsverluste gegenüber echten Absorptionsakten erheblich überwiegen, daß also die *Anzahl* der Elektronen die gleiche bleibt, wenn ihre Geschwindigkeit um dV abnimmt. Art und Größe der Geschwindigkeitsverluste kommen erst dann in Betracht, wenn man die Ordinatenhöhe zu bestimmen sucht, die nach (2) proportional dV/dx ist. Setzt man nach dem Thomson-Whiddingtonschen Gesetz diese Größe $= b/2\,V$, so folgt

$$i_\nu \cdot dx = C' \cdot Z \cdot \frac{b}{2\,V} \cdot dx. \tag{2'}$$

Wieweit aber dieses Gesetz, das unmittelbar auch den Verlauf einer Isochromate, als Hyperbel $1/V$, bestimmt, für die Strahlung einer dünnen Schicht wirklich gültig ist, läßt sich im voraus nicht beurteilen, da überdies noch eine Abhängigkeit von der Emissionsrichtung vorhanden ist. Die Beobachtung an einer massiven Antikathode gibt aber eine undefinierte, nämlich nur teilweise Mittelung hierüber.

6. Methode der Absorptionsuntersuchung

Zur experimentellen Untersuchung des Spektrums konnte, wie eingangs schon hervorgehoben wurde, die an sich beste Methode einer spektralen Zerlegung mit dem Kristallspektrometer nicht verwendet werden. Vielmehr war ich gezwungen, auf die alte Methode der Absorptionsanalyse zurückzugreifen. Man bestimmt bei dieser bekanntlich den Absorptionskoeffizienten der Gesamtstrahlung in einem Al-Filter geeigneter

Dicke bei schrittweise veränderter Dicke eines vorgeschalteten Al-Filters. Der Absorptionskoeffizient wird dann mit zunehmender Vorschaltdicke um so stärker abnehmen, je mehr langwellige Anteile die Strahlung enthält. Sein Verlauf gibt also ein rohes Bild der spektralen Zusammensetzung.

Es ist aber natürlich nicht möglich, aus dem experimentell bestimmten Verlauf des Absorptionskoeffizienten das Gesetz der spektralen Energieverteilung abzuleiten. Man kann jedoch den umgekehrten Weg einschlagen: Man nimmt eine bestimmte spektrale Verteilung an — etwa nach Gleichung (2) — berechnet hiermit die Intensitäten, wie sie bei verschiedener Filterung zu erwarten sind und stellt dann durch einen Vergleich mit den gemessenen Absorptionskoeffizienten fest, ob diese mit der angenommenen spektralen Verteilung verträglich sind.

Eine solche Berechnung läßt sich, da der Absorptionskoeffizient μ des Aluminiums in Abhängigkeit von der Frequenz hinreichend genau bekannt ist, leicht durchführen. Es ist dabei nur zu beachten, daß die Strahlung in der zur Messung benutzten Ionisierungskammer nur zum Teil absorbiert wird und daß auch dieser Bruchteil seinerseits von der Frequenz abhängt, daß also die „spektrale Empfindlichkeit" der Kammer zu berücksichtigen ist. Man führt eine solche Rechnung am einfachsten graphisch durch, indem man zu jeder Filterstärke die spektrale Verteilungskurve der durchgelassenen Strahlung konstruiert. Ihre Wiedergabe im einzelnen kann hier unterbleiben, da die Kurven naturgemäß in quantitativer Hinsicht nur für die gerade von mir benutzte Anordnung Gültigkeit haben.

Die Dicke der zu diesen Messungen verwendeten Aluminiumfilter habe ich durch Absorptionsmessungen mit spektral zerlegter Strahlung (Ag$K\alpha$) bestimmt; der Absorptionskoeffizient von CH_3J (Füllung der Ionisierungskammer) wurde nach der schönen tabellarischen Zusammenstellung von Jönsson[1]) berechnet. Die Absorption in der Luftstrecke bis zur Kammer kann, wie die Auswertung ergab, vernachlässigt werden.

---

[1]) E. Jönsson, Absorptionsmessungen im langwelligen Röntgengebiet und Gesetze der Absorption. Dissertation Upsala. 1928.

7. Absorptionsuntersuchungen im Azimut 90°

Messungen dieser Art wurden ausgeführt bei einer Spannung von 31 kV und Dicken der vorgeschalteten Aluminiumfilter, die schrittweise von 0,2 mm (Dicke der Fenster an der Röhre und der Ionisierungskammer) bis 8,2 mm verändert wurden. Bestimmt wurde jeweils die durch ein Filter von 0,66 mm Al bewirkte Schwächung der Strahlung.

Um zunächst zu prüfen, ob die Methode hinreichend sichere Schlußfolgerungen gestattet, habe ich Absorptionsmessungen an der Gesamtstrahlung einer massiven Aluminiumantikathode ausgeführt, die als 0,2 mm starkes Blech an die Stelle der Folie gesetzt wurde; alle sonstigen Versuchsbedingungen blieben exakt die gleichen. Für die Berechnung ist in diesem Falle naturgemäß das Spektrum der massiven Antikathode nach Gleichung (1) zugrunde zu legen.

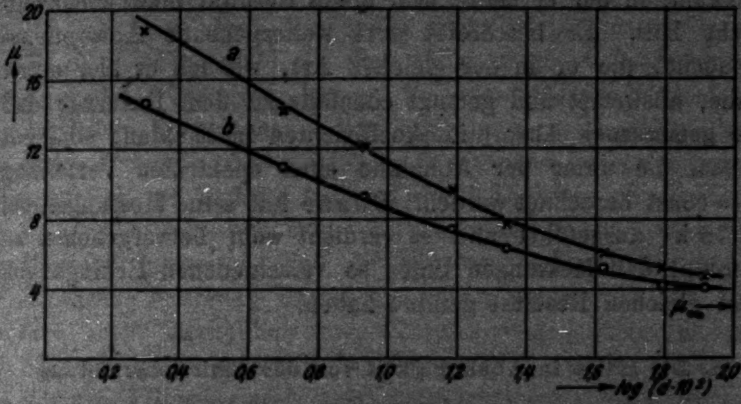
In den ersten beiden Spalten der Tab. 1 sind neben den so berechneten Schwächungswerten die gemessenen angegeben. Fig. 3 zeigt den aus der Schwächung berechneten Absorptionskoeffizienten der Strahlung in Abhängigkeit vom Logarithmus der vorgeschalteten Al-Dicke, die ausgezogene Kurve *a* stellt den berechneten Verlauf dar, die × die beobachteten Werte. Die geringe, anscheinend systematische Abweichung bei kleinen Vorschaltdicken, die jedoch die Beobachtungsfehler kaum übersteigt, kann leicht dadurch erklärt werden, daß bei der schwach gefilterten Strahlung sich die Absorption in der Al-

Tabelle 1

Vorschaltdicke *d* mm Al	Von 0,66 mm Al durchgelassener Bruchteil der auffallenden Intensität						
	Massive Antikathode		Aluminiumfolie				
	ber.	beob. $\vartheta = 90°$	ber.	beob. $\vartheta = 90°$	beob. $\vartheta = 55°$	beob. $\vartheta = 30°$	beob. $\vartheta = 140°$
0,2	0,25	0,29	$0{,}38_5$	0,38	0,38	0,35	—
0,5	0,38	0,39	0,48	0,48	—	—	—
0,86	$0{,}45_5$	0,45	$0{,}54_5$	0,54	0,54	$0{,}52_5$	0,51
1,58	0,54	0,53	0,62	0,61	0,62	$0{,}60_5$	0,59
2,2	0,59	0,60	0,66	0,66	0,66	0,65	$0{,}62_5$
4,2	0,67	0,67	0,72	0,71	0,72	0,72	0,71
6,2	0,71	0,71	0,75	$0{,}75_5$	—	—	—
8,2	0,73	$0{,}78_5$	0,76	$0{,}76_5$	—	—	—

Antikathode bemerkbar macht, die bei der Berechnung nicht berücksichtigt wurde. Hiervon abgesehen aber zeigt sich, daß der Verlauf des Absorptionskoeffizienten mit der angenommenen — und in diesem Falle bekannten — spektralen Verteilung in bester Übereinstimmung ist.

Es ist also wohl gerechtfertigt, auch dem Resultat der entsprechenden Messungen an der Strahlung der dünnen Al-Folie einige Beweiskraft zuzusprechen. Diese sind in den beiden folgenden Spalten der Tab. 1 zusammengestellt und



Absorptionskoeffizient der Gesamtstrahlung in Aluminium
Fig. 8

ebenfalls in der Fig. 8 durch die ausgezogene Kurve *b* (Berechnung) bzw. o (Messung) veranschaulicht. Man bemerkt, daß hier die Beobachtungen mit der Annahme einer spektralen Verteilung i_ν = const durchaus im Einklang sind. Insoweit wird also dieses Verteilungsgesetz bestätigt; es muß aber betont werden, daß die Absorptionsanalyse nicht empfindlich genug ist, um *kleine* Unterschiede erkennen zu lassen, und daß auch, vielleicht, ein anderes Verteilungsgesetz denkbar, wenn auch wenig wahrscheinlich, wäre, welches die gleiche Absorbierbarkeit ergibt.

Der Unterschied aber gegenüber der Strahlung einer massiven Antikathode ist auch bei sehr starker Filterung noch erheblich. Der gemeinsame Grenzwert, dem beide Kurven schließlich zustreben (Absorptionskoeffizient der Grenzfrequenz ν_0) ist am rechten Ende der Fig. 8 als μ_∞ vermerkt.

In der ersten seiner beiden oben genannten Arbeiten glaubte Duane durch ähnliche Filterungsversuche an der Bremsstrahlung des Quecksilberdampfes eine nahe monochromatische Strahlung von der Grenzfrequenz ν_0 festgestellt zu haben, deren Absorptionskoeffizient also im ganzen Bereiche konstant $= \mu_\infty$ sein müßte. Da ein solches Resultat sehr merkwürdig erscheinen mußte, habe ich sehr eingehende Messungen der hier besprochenen Art ausgeführt; erst nach Abschluß meiner Untersuchungen wurde mir die zweite Arbeit Duanes bekannt, in der er selbst sein erstes Resultat nicht mehr aufrecht hält. Er beschreibt dort weitergehende Absorptionsversuche, die er in der gleichen Art, wie ich es hier getan habe, auswertet und gelangt ebenfalls zu dem Resultat, daß die gemessenen Absorptionskoeffizienten im Einklang sind mit denen, die unter der Annahme einer spektralen Verteilung $i_\nu = \text{const}$ berechnet werden. Duane hat seine Messungen bei 11,78 kV ausgeführt und es verdient wohl hervorgehoben zu werden, daß Messungen unter so verschiedenen Bedingungen zum gleichen Resultat geführt haben.

8. Die Härte in Abhängigkeit von der Emissionsrichtung

Es ist aus vielen älteren Untersuchungen bekannt, daß die Absorbierbarkeit der Strahlung in verschiedenen Emissionsrichtungen verschieden ist. Da die Grenzfrequenz des Spektrums stets die gleiche bleibt, muß dies durch Unterschiede in der spektralen Zusammensetzung erklärt werden, wie sie auch in einem Falle von Wagner mit dem Ionisationsspektrometer gemessen wurden.[1])

Qualitativ die gleiche Erscheinung zeigt sich auch an der Strahlung der dünnen Folie; die Resultate einiger Absorptionsmessungen in den Azimutrichtungen 30°, 55° und 140°, ausgeführt wiederum bei einer Spannung von 31 kV, sind oben in Tab. 1 neben den Daten für die 90°-Richtung angegeben. Bei 55° und 90° ist die Härte der Strahlung anscheinend die gleiche; auch dazwischen sind nach dieser Methode keine die Meßfehler deutlich übersteigenden Unterschiede festzustellen (vgl. jedoch § 16). Nach größeren Azimuten hin wird die

---

1) E. Wagner, Phys. Ztschr. 21. S. 621. 1920.

Strahlung merklich weicher, die Intensität im langwelligen Teile des Spektrums also relativ größer. Daß auch nach kleineren Azimuten hin die Strahlung weicher wird, mag zunächst überraschen, denn es ist, soviel ich sehe, im allgemeinen die Ansicht verbreitet, daß die Härte stetig gegen das Azimut Null hin zunehme, im Sinne eines Dopplereffekts der Impulsbreite. Es sei aber darauf hingewiesen, daß es Stark[1]) nach seinen Messungen aus dem Jahre 1910 als wahrscheinlich hinstellte, daß die Härte in der Gegend von 50—60° ein Maximum aufweise.

Ich habe diese Messungen nicht weiter ausgedehnt, da die Härteunterschiede aus den weiter unten zu besprechenden azimutalen Verteilungskurven für verschiedene Wellenlängen deutlicher hervorgehen; dort wird auch noch näher darauf einzugehen sein, daß sie bei einer massiven Antikathode wahrscheinlich von anderer Art und durch Diffusion der Kathodenstrahlen vorgetäuscht sind. Hier möchte ich nur noch auf den Umstand hinweisen, daß die Härteunterschiede sich nur bei schwacher Filterung zeigen und schon von etwa 4 mm Al ab nicht mehr feststellbar sind, während sie gegenüber der Strahlung der massiven Antikathode nach Tab. 1 auch bei sehr viel stärkerer Filterung noch deutlich hervortreten. Die Unterschiede der spektralen Zusammensetzung in verschiedenen Emissionsrichtungen sind also offenbar von anderer Art als der Unterschied gegenüber dem Spektrum einer massiven Antikathode.

Innerhalb eines Winkelbereichs von etwa 45—110° kann die spektrale Zusammensetzung anscheinend noch mit guter Annäherung zu i_ν = const angenommen werden; da in diesem Bereiche etwa 70 Proz. der insgesamt emittierten Strahlung liegen, ist es möglich, daß dieses Verteilungsgesetz in Wahrheit im Mittel über alle Richtungen gilt, wie es z. B. die Theorie von Kramers[2]) ergeben hatte. Die Beobachtungen jedenfalls wären mit einer solchen Annahme noch verträglich.

III. Isochromaten

9. Verwendung selektiv absorbierender Filter

Mit Filtern aus Materialien, deren *K*-Absorptionskante im passenden Spektralgebiet liegt, kann man, wenn sie nur hin-

---

1) J. Stark, Phys. Ztschr. 11. S. 107. 1910.

2) H. A. Kramers, Phil. Mag. 46. S. 836. 1923.

reichend dick gewählt werden, ziemlich enge Bereiche aus *mittleren* Teilen des Spektrums aussondern, im Gegensatz zum Aluminium, das bei genügender Dicke nur die *Grenze* des Spektrums hindurchläßt.

Ich habe als solche Filter *Zinn*, *Silber* und *Zirkon* (dieses in Form des Oxyds) benutzt; die hier interessierenden allgemeinen Daten für diese Filter sind in Tab. 2 zusammengestellt. Die Dicken wurden, möglichst groß, so gewählt, daß die Strahlungsintensität zu sicheren Messungen gerade noch ausreichte.[1] Die spektrale Zusammensetzung der von ihnen durchgelassenen Strahlung läßt sich mit bekannten Werten der Absorptionskoeffizienten dieser drei Elemente (nach der Zusammenstellung bei Jönsson a. a. O.) leicht berechnen.

Tabelle 2

Filter	Dicke	Wellenlänge der K-Absorptionskante	Mittl. Wellenlänge der durchgelassenen Strahlung λ_m
Sn	0,4 mm	0,424 A	0,46 A
Ag	0,2 mm	0,485	0,53
Zr	0,21 g/cm²	0,687	0,73

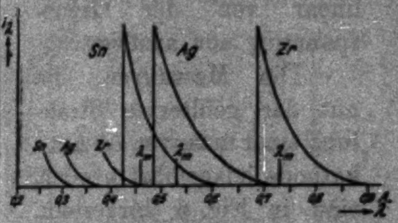
Sie wird, für die Strahlung der dünnen Schicht, veranschaulicht durch Fig. 4, und zwar habe ich hier die Darstellung in Wellenlängen gewählt, da diese wohl allgemein geläufiger ist. Die spektrale Zusammensetzung der Primärstrahlung ist dann, da $i_\lambda = \frac{c}{\lambda^2} i_\nu$, zu $i_\lambda = \text{const} \frac{1}{\lambda^2}$ anzusetzen. Es ist ferner, wie oben bereits angegeben, die spektrale Empfindlichkeit der mit Jodmethyldampf gefüllten Ionisierungskammer und die Absorption in den Al-Fenstern berücksichtigt. Den Kurven der Fig. 4 ist die mittlere Wellenlänge λ_m der gefilterten Strahlung zu entnehmen, wie sie in Tab. 2 angegeben ist.

Im gewünschten Sinne wirksam sind natürlich derartige Filter nur dann, wenn die Röhrenspannung nicht zu hoch ist, da andernfalls kurzwellige Strahlung in stärkerem Maße durchgelassen wird. Die Anfänge dieser Spektralbereiche sind in Fig. 4 angedeutet; sie treten mit merklicher Intensität auf, wenn die Spannung beim Zr- bzw. Ag- oder Sn-Filter die Werte 31 bzw. 40 oder 46 kV überschreitet; nur bis zu diesen Spannungen, d. h. bis zum etwa 1,6fachen der jeweiligen *K*-Anregungsspannung, sind also die Filter brauchbar.

---

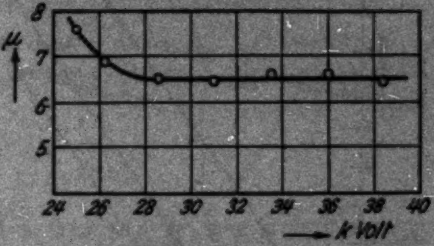
[1] Im Maximum der Durchlässigkeit schwächen sie auf etwa 10 (Zr 4) Proz.; trotz dieser starken Filterung ist der Intensitätsgewinn gegenüber einer spektralen Zerlegung noch ungeheuer groß.

Innerhalb dieses Spannungsintervalls sollte die Zusammensetzung einer so gefilterten Strahlung konstant bleiben, da die Gestalt des Spektrums einer dünnen Schicht, abgesehen von der Verschiebung der Grenzwellenlänge, sich nicht ändert. Daß dies auch in der Tat der Fall ist, ließ sich leicht durch Bestimmung des Absorptionskoeffizienten in Aluminium feststellen. Als ein Beispiel zeigt Fig. 5 Absorptionsmessungen an der durch 0,2 mm Ag gefilterten Strahlung bei verschiedenen Spannungen. Der Absorptionskoeffizient ist über einen großen Bereich konstant und nimmt nur zu, wenn mit abnehmender Spannung die Grenze des Spektrums sehr nahe an die Absorptionskante heranrückt. Sein Wert ist in Übereinstimmung mit der aus Fig. 4 bestimmten mittleren Wellenlänge; das gleiche gilt für die beiden anderen Filter.



Berechnete Spektren der gefilterten Strahlung

Fig. 4



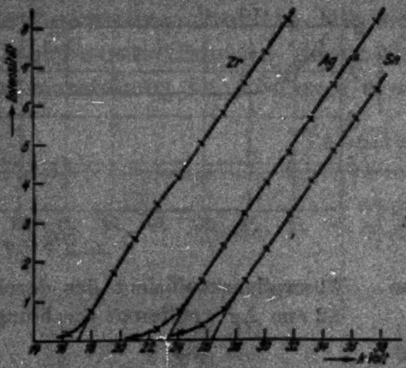
Absorptionskoeffizient der durch 0,2 mm Ag gefilterten Strahlung

Fig. 5

Verwendet man die gleichen Filter bei der Strahlung einer massiven Antikathode, so findet man eine Strahlung, deren Härte in geringem Maße von der Spannung abhängt; sie ist im Mittel etwas weicher als die einer dünnen Schicht. Beides ist leicht verständlich, wenn man sich die andere Gestalt des Spektrums vergegenwärtigt.

10. Isochromaten im Azimut 90°

Die mit solchen Filtern zu erhaltende Strahlung scheint also hinreichend homogen zu sein, um eine experimentelle Bestimmung des Verlaufes von Isochromaten zu ermöglichen, wenn auch nur in einem kleinen Spannungsbereich. Eine Kontrolle, ob die Methode zuverlässige Resultate liefert, ist auch hier wieder möglich durch entsprechende Messungen an einer massiven Antikathode. Für eine solche ist aus zahlreichen Spektraluntersuchungen bekannt, daß die Isochromate gemäß Gleichung (1) angenähert linear von der Grenzspannung aus ansteigt.



Isochromaten der gefilterten Strahlung einer massiven Antikathode

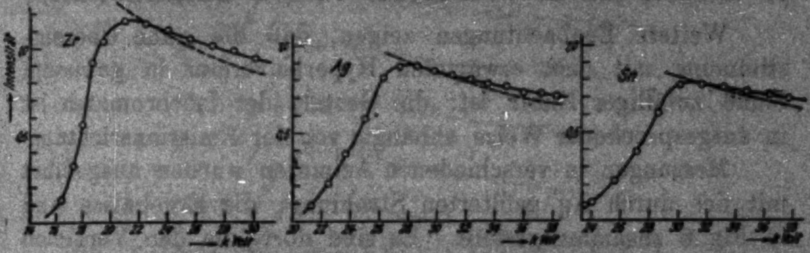
Fig. 6

Die Messungen, die mit der gefilterten Strahlung einer massiven Al-Antikathode ausgeführt wurden, sind in Fig. 6 dargestellt. Sie zeigen ganz den erwarteten Verlauf und beweisen damit die Brauchbarkeit der Filtermethode. Daß das sonst charakteristische Merkmal der Röntgenisochromaten: die scharf definierte Grenzspannung, fehlt, ist leicht verständlich, da ja die Strahlung nicht wirklich monochromatisch ist. Die Geraden lassen sich aber, wie in der Figur angedeutet ist, im unteren Teile zwanglos so verlängern, daß sie bei der der mittleren Wellenlänge λ_m (Tab. 2) zugehörigen richtigen Grenzspannung einmünden; am klarsten beim Zirkonfilter, dessen $\Delta\lambda$-Bereich am kleinsten ist. Die geringe Abhängigkeit der mittleren Wellenlänge von der Spannung, auf die oben hingewiesen wurde, ist im Kurvenverlauf nicht ausgeprägt. Möglicherweise wird sie kompensiert durch die leichte Krümmung der Isochromate gegen die Abszissenachse, wie sie sich als Folge der Absorption in der Antikathode bei spektraler Untersuchung zeigt.[1])

---

[1]) Z. B. bei D. L. Webster u. A. E. Hennings, Phys. Rev. 21. S. 312. 1923.

Die entsprechenden Messungen an der Strahlung der Al-Folie sind in Fig. 7 dargestellt; der Ordinatenmaßstab ist gegenüber Fig. 6 vergrößert, wie aus der Bezifferung zu ersehen ist. Die Isochromaten zeigen nun hier das wesentlich andere Bild einer mit wachsender Spannung abnehmenden Intensität, eine ungewohnte und bei der Messung sonderbar anmutende Erscheinung. Im einzelnen ist zu bemerken, daß der anfänglich flachere Anstieg wieder auf die Inhomogenität der Strahlung zurückzuführen ist. Der ansteigende Teil der Kurven geht über die Anregungsspannung der Wellenlänge der *K*-Absorptionskante hinaus; dies ist begründet in den Geschwindigkeitsverlusten der Kathodenstrahlen, die sich ihrerseits hieraus bestimmen lassen, wie in § 4 bemerkt wurde.



Isochromaten der gefilterten Strahlung der dünnen Aluminiumfolie

Fig. 7

Nach Gleichung (2') war als Isochromate für die dünne Schicht eine Hyperbel $1/V$ zu erwarten; solche sind zu den Kurven der Fig. 7 gestrichelt eingetragen. Der beobachtete Abfall ist etwas flacher, und zwar ist der Unterschied größer als die Fehler der einzelnen Messung. Die hier angewandte Methode ist aber als solche doch nicht genau genug, um eine definitive Aussage über diesen geringen Unterschied zu gestatten.

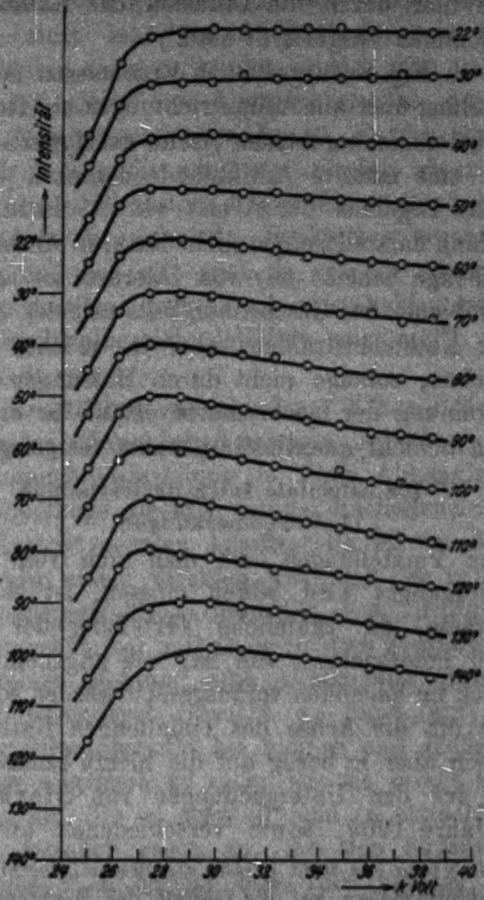
Zum Maßstab der Fig. 6 ist noch zu bemerken, daß die relativen Intensitäten für die Strahlung der drei Filter dort so dargestellt sind, daß die Isochromaten einander parallel verlaufen, wie es nach Gleichung (1) sein muß. Der gleiche relative Maßstab ist dann in Fig. 7 verwendet und es sollten dann also auch dort die Intensitäten für die drei Wellenlängen im richtigen Verhältnis stehen, also nach Gleichung (2') für eine bestimmte Spannung die gleichen sein. Dies ist annähernd erfüllt; von Sn zu Zr macht sich ein im Vergleich zum Spektrum der massiven Antikathode nur sehr geringer Anstieg der Intensität um etwa 15 Proz. bemerkbar. Es ist aus verschiedenen Gründen schwer, die relativen Intensitäten genau zu bestimmen und miteinander zu vergleichen; es kann deshalb dieser Befund, soweit eben seine Genauigkeit reicht, als eine Bestätigung der Absorptionsuntersuchungen betrachtet werden.

11. Isochromaten in Abhängigkeit von der Emissionsrichtung

Weitere Beobachtungen zeigen, daß die nahe Übereinstimmung mit dem erwarteten Hyperbelverlauf in gewissem Sinne zufälliger Natur ist: die Gestalt der Isochromaten ist in ausgesprochener Weise abhängig von der Emissionsrichtung.

Messungen in verschiedenen Azimuten wurden ausgeführt mit der durch Ag gefilterten Strahlung; die Ergebnisse sind in Fig. 8 zusammengestellt. Es sind dort, um den Vergleich der Kurven untereinander zu erleichtern, die Ordinaten so gewählt, daß bei 28 kV die Intensität für alle Azimutrichtungen die gleiche ist; die Ordinatennullpunkte der einzelnen Kurven sind stufenweise gegeneinander verschoben und am linken Rande durch horizontale Striche gekennzeichnet.

Die Darstellung läßt erkennen, daß nach kleineren Azimuten hin der Isochromatenverlauf systematisch flacher wird und schließlich in einen horizontalen Verlauf übergeht; weniger stark ausgeprägt macht sich eine solche Verflachung auch nach größeren Emissionswinkeln hin bemerkbar. Der Abfall ist am steilsten bei etwa 90°, möglicherweise bei einem etwas größeren Winkel. Genau ist dies nicht festzulegen, denn es handelt sich bei diesen Messungen um die Bestimmung relativ kleiner Unterschiede bei an sich recht geringen Intensitäten. Ich möchte deshalb, wenn auch wiederholte Messungen im einzelnen gute Übereinstimmung ergaben, nur Wert legen auf den allgemeinen Charakter der Winkelabhängigkeit. Es sind auch wohl kleine Abweichungen vom systematischen Gang, wie sie etwa die 30°-Isochromate zeigt, auf Meßfehler zurückzuführen. Gerade hier, bei kleinen Azimuten, ist die genaue Messung durch die oben in § 3 erwähnte Streustrahlung erschwert; da diese von massiven Metallteilen stammt, ist ihre Intensität stark von der Spannung abhängig und erreicht im Maximum (bei 22° und 38 kV) bis zu 15 Proz. der gesamten Intensität.



Isochromaten in Abhängigkeit von der Emissionsrichtung

Fig. 8

An einer massiven Antikathode und mit spektral zerlegter Strahlung sind von Nicholas[1]) vergleichende Messungen des Isochromatenverlaufes in verschiedenen Emissionsrichtungen ausgeführt worden. Bei Beobachtung unter 36°, 90° und 144° findet er Unterschiede nur in der Anfangskrümmung; oberhalb

---

1) W. W. Nicholas, Phys. Rev. 29. S. 619. 1927.

des etwa 1,1fachen Wertes der Grenzspannung zeigen alle Isochromaten unabhängig vom Azimut den gleichen linearen Anstieg, ein Anzeichen, daß die im Elementarprozeß vorhandenen Unterschiede hier durch die Diffusion der Kathodenstrahlen bereits vollkommen ausgelöscht sind.[1]

An den in Fig. 8 dargestellten Ergebnissen fällt auf, daß sich bei Mittelung über alle Azimutrichtungen ein Isochromatenverlauf ergibt, der offenbar flacher[2] ist als der Hyperbelverlauf $1/V$ und der für eine massive Antikathode demnach (da sie nämlich nach dem Ergebnis der Arbeit von Nicholas eben eine solche Mittelung darstellt) einen nicht linearen Anstieg erwarten ließe. Die Frage scheint mir von Interesse zu sein im Hinblick auf Probleme des Geschwindigkeitsverlustes und der Absorption von Kathodenstrahlen; aber ich möchte nicht näher darauf eingehen, solange nicht durch Messungen an spektral zerlegter Strahlung der Isochromatenverlauf für die Strahlung einer dünnen Schicht quantitativ genauer festgelegt ist.

IV. Die azimutale Intensitätsverteilung

12. Vorbemerkungen

Für die Vorstellungen, die man sich vom Wesen des Emissionsvorganges wird bilden müssen, ist es von besonderem Interesse, die räumliche Verteilung der Strahlungsintensität zu untersuchen. Sie ist, wie angenommen werden darf und auch im folgenden vorausgesetzt werden soll, zylindersymmetrisch um die Achse des einfallenden Kathodenstrahls, unsymmetrisch aber in bezug auf die hierzu senkrechte Ebene. Wie schon aus den Untersuchungen von Stark und Kaye aus dem Jahre 1909, sowie verschiedenen anschließenden

---

[1] W. W. Nicholas zieht gerade aus diesem gleichmäßig linearen Anstieg Schlußfolgerungen auf die Gestalt des Bremsspektrums einer dünnen Schicht in Abhängigkeit von der Emissionsrichtung. Es ist hierfür erforderlich noch die Kenntnis der Abhängigkeit der Gesamtintensität von der Spannung für eine bestimmte Richtung; es ist wohl etwas problematisch, wenn er diese aus der Formel bestimmt, die A. Sommerfeld für die klassische Strahlung eines geradlinig gebremsten Elektrons abgeleitet hat. Die Schlußfolgerungen, zu denen Nicholas gelangt, sind nicht im Einklang mit den im Abschn. II besprochenen Ergebnissen meiner Messungen; es geht aus dem hier Gesagten wohl hinreichend deutlich hervor, daß sie auch nicht zutreffend sein können.

[2] In diesem Punkte besteht also auch keine volle Übereinstimmung mit den Aussagen der Theorie von Kramers.

Arbeiten bekannt ist, wird die größere Intensität in den vorderen Halbraum emittiert; ein Maximum liegt in der Gegend von etwa 50—70°.

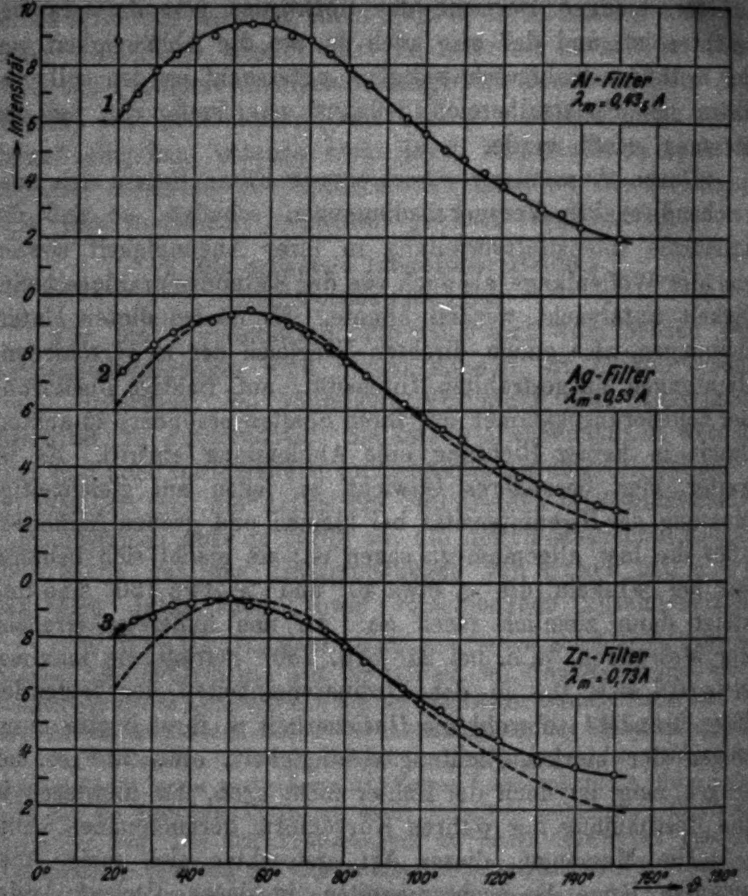
Es ist klar, daß gerade hier die Diffusion der Kathodenstrahlen in einer massiven Antikathode, wie sie in allen früheren Arbeiten stets verwendet wurde, sehr störend wirken muß, und daß allein eine Untersuchung an dünner Schicht brauchbare Ergebnisse liefern kann. Es ist weiter zu beachten, daß man nicht nach der Gestalt einer Intensitätsverteilungskurve schlechthin fragen kann, sondern daß diese für verschiedene Bereiche des Spektrums gesondert zu betrachten ist, und daß also auch da, wo die Abhängigkeit von der Kathodenstrahlgeschwindigkeit untersucht werden soll, vor allem der Spektralbereich definiert sein muß, der bei der Messung erfaßt wurde.

Durch Anwendung verschiedener Filter ließen sich ausreichend exakte Versuchsbedingungen schaffen, so daß die azimutale Intensitätsverteilung in ihrer Abhängigkeit sowohl von der Wellenlänge als auch von der Kathodenstrahlgeschwindigkeit untersucht werden konnte. Es ist bei diesen Untersuchungen, also einem direkten Vergleich der in verschiedene Richtungen ausgestrahlten Intensität, auf richtige Justierung der Ionisierungskammer mit ihren Spalten besonders zu achten, damit in keiner Richtung eine Abblendung eintritt. Es ist weiter hier besonderes Gewicht zu legen auf gleichzeitige Messung der Streuintensität bei kleinen und großen Azimuten, über die hier allgemein zu sagen ist: sie macht sich bemerkbar bei Winkeln, die $<$ etwa 40° und $>$ etwa 130° sind und steigt dann ziemlich rasch an. An den äußersten Grenzen der Messungen, d. h. bei 22° bzw. 150° beträgt sie maximal etwa 0,7 bzw. 0,4 in den Ordinateneinheiten der folgenden Figg. 9 und 11; obwohl die Unsicherheit in ihrer Bestimmung, wegen der starken Richtungsabhängigkeit, etwa 20 Proz. betragen mag, ist doch der Fehler nicht groß, der hierdurch in die Bestimmung der wahren Kurvenform hereinkommen kann.

Die Messungen dieser Art erstreckten sich meist über ziemlich lange Beobachtungszeiten, in deren Verlauf Änderungen der Intensität um einige Prozent nicht zu vermeiden waren; hierauf ist die geringe Streuung der Beobachtungspunkte, wie sie die folgenden Kurven zeigen, zurückzuführen. Die in allen Fällen wiederholt ausgeführten Messungen der gleichen Art haben jedoch stets recht genau den gleichen Verlauf der ausgleichenden Kurve ergeben, so daß hierdurch keine wesentliche Unsicherheit bedingt sein kann.

13. Verteilungskurven in Abhängigkeit von der Wellenlänge

Bei einer konstanten Spannung von 31 kV wurde die azimutale Intensitätsverteilung für 3 Wellenlängenbereiche des Spektrums bestimmt: einmal für einen Bereich möglichst nahe



Azimutale Intensitätsverteilung
in Abhängigkeit von der Wellenlänge (31,0 kV)
Fig. 9

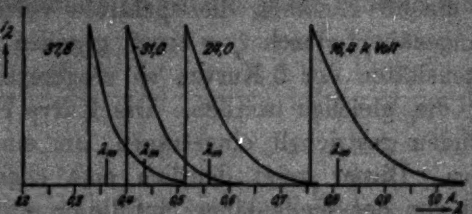
der Grenzwellenlänge (0,40 A), aus der Gesamtstrahlung ausgefiltert durch 8 mm Aluminium; die mittlere Wellenlänge dieses Bereiches liegt bei 0,435 A (vgl. weiter unten Fig. 10). Bereiche weiter im langwelligen Gebiete wurden durch die bereits oben verwendeten und näher gekennzeichneten Filter aus Silber und Zirkon gewonnen.

Die 3 Verteilungskurven sind in Fig. 9 dargestellt; die Intensität der Streustrahlung ist hierbei bereits in Abzug gebracht. Gemäß dem Resultat der vorhergehenden Abschnitte, wonach für die 90°-Richtung die spektrale Verteilung jedenfalls sehr angenähert durch $i_\nu = \text{const}$ gegeben ist, sind die relativen Intensitäten der 3 Kurven so umgerechnet, daß sie für $\vartheta = 90^\circ$ die gleichen werden. Die Kurve 1 ist zu den beiden folgenden gestrichelt eingetragen, um einen Vergleich zu erleichtern. Dieser zeigt deutlich eine charakteristische Abhängigkeit von der Wellenlänge, auf die im einzelnen weiter unten (§ 16) eingegangen werden soll.

14. Verteilungskurven in Abhängigkeit von der Spannung

Diese Abhängigkeit von der Wellenlänge bei einer konstanten Spannung erfordert jetzt zunächst eine genaue Festlegung der Versuchsbedingungen, wenn die Spannung variiert werden soll. Hält man hierbei die Wellenlänge konstant, so sind, wie mir scheint, unübersichtliche Ergebnisse zu erwarten; denn die gleiche Wellenlänge, die anfangs etwa die Grenzwellenlänge war, wird mit wachsender Spannung mehr und mehr zu einem langwelligen Teil des Spektrums. Man wird vermuten dürfen, daß die azimutale Intensitätsverteilung irgendwie dadurch bedingt ist, welchen Bruchteil seiner kinetischen Energie das emittierende Kathodenstrahlelektron abgibt, und es wird darum zweckmäßiger sein, die Verteilungskurven zu bestimmen für Wellenlängen, deren Verhältnis zur jeweiligen Grenzwellenlänge das gleiche ist. Am einfachsten auszuführen ist dies, wenn man die jeweilige Grenzwellenlänge selbst wählt bzw. einen ihr nahe benachbarten Spektralbereich, wie er sich durch starke Filterung mit Aluminium gewinnen läßt.

Ich habe Messungen dieser Art für vier verschiedene Spannungen ausgeführt und dabei das Al-Filter jeweils so gewählt, daß die verbleibende Intensität zur Messung gerade noch ausreichend war. Bei Spannungen von 37,8, 31,0, 24,0 und 16,4 kV waren dies Filter von 10, 8, 4 und 1,38 mm Stärke; hierzu kommt noch die Filterung durch 0,2 mm Al der Fenster. Fig. 10 veranschaulicht die spektrale Zusammensetzung der so gefilterten Strahlung; die Kurven sind in der oben bereits (§ 9) angegebenen Weise berechnet.[1]) Wie der Fig. 10 zu entnehmen ist, ist in allen Fällen die mittlere Wellenlänge λ_m der gefilterten Strahlung nur um etwa 8 Proz. größer als die Grenzwellenlänge.



Berechnete Spektren der durch Al gefilterten Strahlung

Fig. 10

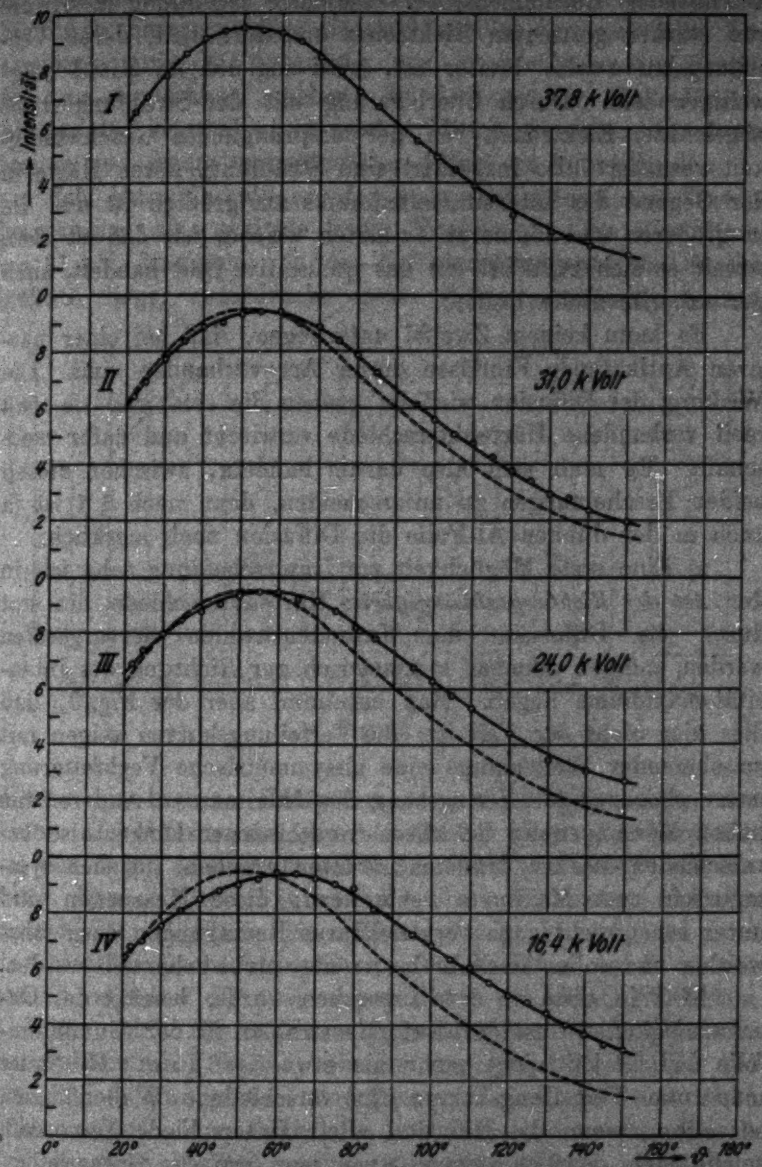
Das Ergebnis der Messungen selbst ist in Fig. 11 wiedergegeben; die einzelnen Kurven sind hier maßstäblich auf gleiche Höhe der Maxima gebracht. Die Kurve I (37,8 kV) ist zu den weiteren gestrichelt eingetragen; es ist so deutlich die Verschiebung des Maximums zu erkennen, wie sie dem Sinne nach schon aus den alten Untersuchungen bekannt ist.

15. Möglicher Einfluß der Kathodenstrahldiffusion

Es ist nun hier zunächst die Frage zu erörtern, ob die beobachtete Abhängigkeit der spektralen Verteilung von Emissionsazimut, d. h. die Unterschiede in den Verteilungskurven der Fig. 9, überhaupt reell im Wesen des Emissionsvorganges begründet ist oder ob sie nicht erst sekundär unter dem Einfluß der Kathodenstrahldiffusion entsteht. Ein solcher Einfluß kann, wie leicht einzusehen ist, dadurch zustande kommen, daß die stärker gestreuten Elektronen auch stärkeren Geschwindigkeitsverlust erlitten haben, wegen der größeren Zahl

---

[1]) Der K-Absorptionssprung des Jod (Kammerfüllung) bei 0,37 ÅE macht sich bei dem gewählten Druck nicht als solcher, sondern nur in einer Änderung des Gradienten der Kurve bemerkbar.



Azimutale Intensitätsverteilung in Abhängigkeit von der Spannung (Grenzwellenlänge)

Fig. 11

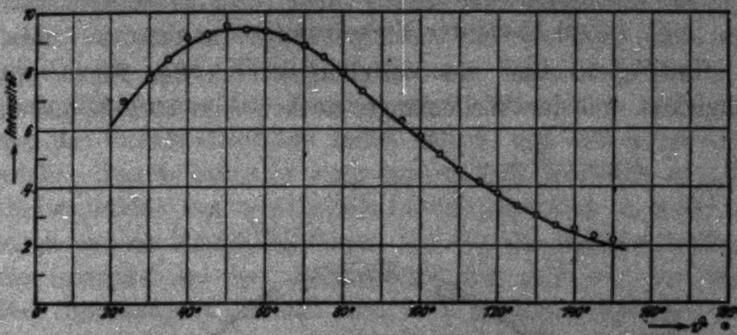
ablenkender Zusammenstöße. Diejenige Strahlung also, die von stärker gestreuten Elektronen emittiert wird, deren Verteilungskurve also breiter ist, wird zugleich im Mittel langwelliger sein. Durch Überlagerung mit der Strahlung nicht abgelenkter Elektronen von der ursprünglichen Geschwindigkeit resultiert also insgesamt eine Strahlung, deren Härte in der Gegend des Intensitätsmaximums am größten ist und die in größeren und kleineren Azimuten weicher ist; das ist aber, soweit es sich zunächst um das qualitative Bild handelt, auch der experimentelle Befund.

Es kann keinem Zweifel unterliegen, daß bei einer massiven Antikathode Einflüsse dieser Art vorhanden sind. Die Wirkung der Diffusion wird im ganzen die sein, daß sie etwa reell vorhandene Härteunterschiede verwischt und dafür neue schafft. Es muß sich also darum handeln, zwischen diesen beiden Erscheinungen zu unterscheiden, denn nach § 4 ist ja auch in der dünnen Al-Folie die Diffusion noch merklich.

a) Eine erste Möglichkeit zur Unterscheidung sehe ich in der *Art der Richtungsabhängigkeit*; Härteunterschiede, die erst durch die Diffusison der Kathodenstrahlen hervorgerufen werden, müssen offenbar symmetrisch zur Richtung des Intensitätsmaximums liegen. Man entnimmt aber der Fig. 9, daß dies hier nicht der Fall ist: die Verteilungskurven zeigen mit zunehmender Wellenlänge eine unsymmetrische Verbreiterung unter gleichzeitiger Verlagerung des Maximums. Andererseits haben Messungen an Schichten verschiedener Dicke, also bei verschieden starker Diffusion, Kurven ergeben, die sich symmetrisch zum Maximum verbreitern; diese Messungen sind unter sonst nicht ganz vergleichbaren Bedingungen ausgeführt worden und sollen deshalb hier weiter nicht behandelt werden.

b) Wie oben in § 4 angegeben wurde, beträgt der Geschwindigkeitsverlust der Kathodenstrahlen in der Aluminiumfolie bei 31 kV nicht mehr als etwa 5—6 Proz. Bestimmt man nun Verteilungskurven für verschiedene Wellenlängen, so sollten, wenn die Diffusion allein Unterschiede hervorruft, solche sich deutlich zeigen, wenn man von der Grenzwellenlänge zu einer um etwa 5 Proz. größeren übergeht. Sie sollten aber gering sein und schließlich ganz verschwinden, wenn man von hier weiter zu größeren Wellenlängen fortschreitet; denn es können sich, da der Geschwindigkeitsverlust begrenzt ist, hierdurch hervorgerufene Unterschiede in der spektralen Zusammensetzung der Strahlung nur in der Nähe der Grenzfrequenz bemerkbar machen. In der *Art der Wellenlängenabhängigkeit* liegt also ein zweites Mittel, um zwischen einem reellen und einem vorgetäuschten Effekt zu unterscheiden.

Ich habe deshalb zu den oben wiedergegebenen Verteilungskurven eine weitere unter Verwendung des Zinnfilters, bei 31 kV, bestimmt; da die *K*-Absorptionskante von Sn bei 0,425 Å liegt, unterdrückt dieses Filter gerade die kurzen Wellen bis in eine Entfernung von rund 6 Proz. von der Grenze des Spektrums, die bei 0,40 Å liegt. Im Vergleich mit der durch Aluminium gefilterten Strahlung erfüllt also die durch Zinn gefilterte gerade die oben skizzierten Anforderungen. Das Ergebnis dieser Messung zeigt Fig. 12, und zwar sind hier die Beobachtungen mit dem Sn-Filter durch ○ dargestellt, während die ausgezogene Kurve die Messung mit dem Al-Filter nach Fig. 9 (Kurve 1) wiedergibt. Beide stimmen fast vollkommen überein; ob die geringen Unterschiede bei sehr kleinen und großen Azimuten reell sind, läßt sich nicht sicher sagen. Vergleicht man nun damit die systematisch nach längeren Wellen zunehmenden Unterschiede, wie sie die Kurven der Fig. 9 zeigen, so ist der Schluß zu ziehen, daß sie nicht durch die Diffusion hervorgerufen sein können. Daß sie auch nicht wesentlich dadurch entstellt sein können, ist



Vergleich der durch Al (—) und Sn (○) gefilterten Strahlung

Fig. 12

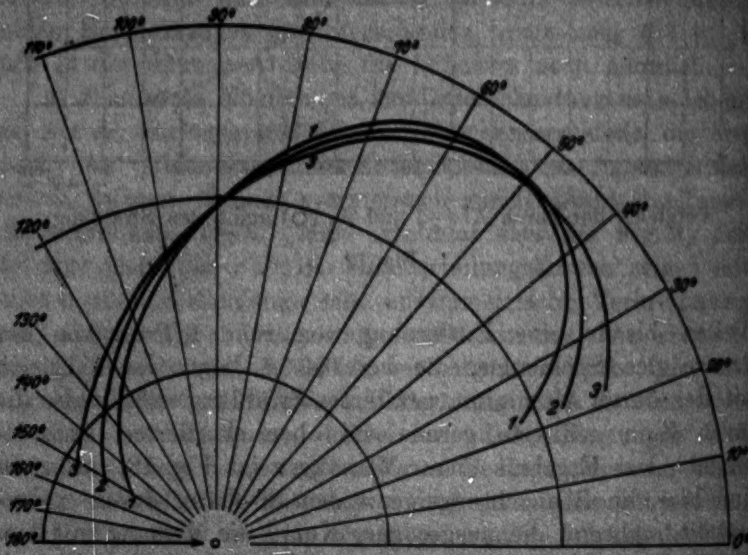
ebenfalls aus der Übereinstimmung der Sn- und Al-Kurven zu schließen.

Es sei in diesem Zusammenhange auch noch einmal auf den in § 8 hervorgehobenen Befund der Absorptionsmessungen hingewiesen, nach dem die Härteunterschiede bei starker Filterung, also für Strahlung nahe der Grenzwellenlänge, nicht bemerkbar sind. Dieser Befund wäre zwar für sich allein kaum beweisend, er ist aber doch mit den übrigen Beobachtungen im Einklang.

16. Diskussion der [illegible]sse

a) Form der Verteilu[illegible]kurven

In Fig. 18 sind die Verteilungskurven der Fig. 9 (Abhängigkeit von der Wellenlänge) noch einmal in Polarkoordinaten dargestellt; um die Übersichtlichkeit des Bildes nicht zu beeinträchtigen, mußten die einzelnen Beobachtungspunkte hier fortgelassen werden. Man gewinnt aus dieser Zeichnung leichter eine Vorstellung von der räumlichen Verteilung, die hieraus bei Drehung um die Achse des Kathodenstrahls entsteht.



Verteilungskurven nach Fig. 9 (Abhängigkeit von der Wellenlänge)

Fig. 18

Ihrem allgemeinen Charakter nach zeigen die Kurven eine große Ähnlichkeit mit den schon bekannten, wie sie z. B. von Stark und Loebe an massiven Kohleantikathoden bestimmt wurden. Die Intensitätsunterschiede aber sind hier, wie nicht anders zu erwarten war, größer und gehen bis zu einem Verhältnis von etwa 1 : 6. Sie sind am stärksten ausgeprägt für die *Grenzwellenlänge* und es wäre hier wohl von besonderem Interesse, den Kurvenverlauf bis in die Richtungen 0° und 180° zu verfolgen; mit meiner bisherigen Anordnung war dies aber leider nicht möglich. Versucht man jedoch eine Extrapolation zu machen, so kommt man ersichtlich für diese beiden Richtungen auf Intensitäten, die von Null nicht sehr verschieden sind. Berücksichtigt man nun, daß gerade in diesen Richtungen die Intensität stark abnimmt, je mehr man sich der Grenzwellenlänge selbst nähert, und daß weiter unter solchen Umständen eine auch nur geringe Diffusion der Kathodenstrahlen von merklichem Einfluß sein muß, so wird man leicht zu der Ansicht geführt, daß für die Grenzwellenlänge die Intensität in den Azimuten 0° und 180° auf den Wert Null heruntergeht. Denkt man sich nämlich umgekehrt eine derartige Verteilungskurve und diese gemäß dem Bilde von der Kathodenstrahldiffusion in Fig. 2 etwas verbreitert, so lassen sich unschwer die beobachteten Intensitäten erklären, die andernfalls im Minimum reichlich gering erscheinen müssen.

Es ergibt sich also damit ein Verhalten, wie es Sommerfeld[1]) für die klassische Ausstrahlung eines geradlinig gebremsten Elektrons abgeleitet hat. Man wird heute eher geneigt sein, an eine Bewegung auf Hyperbelbahnen zu denken; soweit man im übrigen an der Vorstellung eines klassischen oder eines analogen Strahlungsvorganges festhalten will, wird man also annehmen müssen, daß diejenigen Prozesse, die zur Emission der Grenzwellenlänge führen, so verlaufen, daß eine Beschleunigungskomponente senkrecht zur ursprünglichen Bahnrichtung nicht auftritt. Eine Berechnung, die vor einigen Jahren von Neunhöffer[2]) nach dem Bohrschen Korrespondenzprinzip durchgeführt wurde, ist auf größere Kathodenstrahlgeschwindigkeiten nicht ohne weiteres anwendbar und ebenfalls aus der Übereinstimmung der Sn- und Al-Kurven zu schließen.

---

[1]) A. Sommerfeld, Phys. Ztschr. 10. S. 969. 1909.

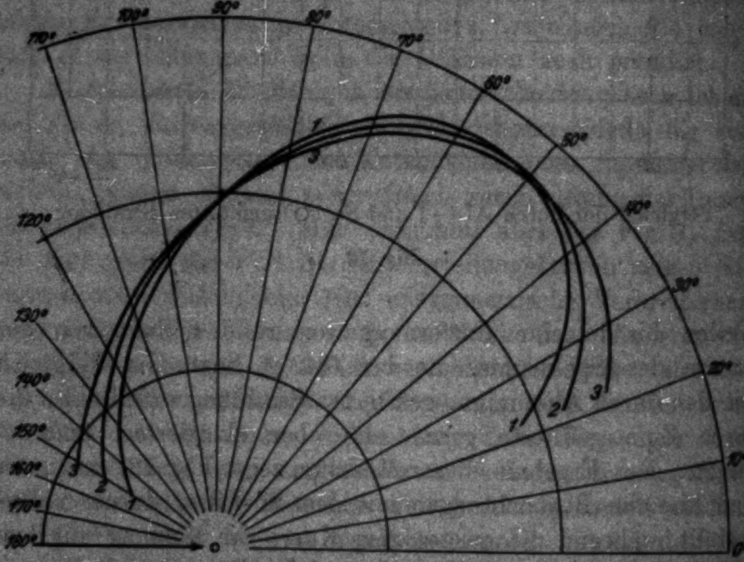
[2]) M. Neunhöffer, Ann. d. Phys. 81. S. 493. 1926.

Es sei in diesem Zusammenhange auch noch einmal auf den in § 8 hervorgehobenen Befund der Absorptionsmessungen hingewiesen, nach dem die Härteunterschiede bei starker Filterung, also für Strahlung nahe der Grenzwellenlänge, nicht bemerkbar sind. Dieser Befund wäre zwar für sich allein kaum beweisend, er ist aber doch mit den übrigen Beobachtungen im Einklang.

16. Diskussion der Ergebnisse

a) Form der Verteilungskurven

In Fig. 13 sind die Verteilungskurven der Fig. 9 (Abhängigkeit von der Wellenlänge) noch einmal in Polarkoordinaten dargestellt; um die Übersichtlichkeit des Bildes nicht zu beeinträchtigen, mußten die einzelnen Beobachtungspunkte hier fortgelassen werden. Man gewinnt aus dieser Zeichnung leichter eine Vorstellung von der räumlichen Verteilung, die hieraus bei Drehung um die Achse des Kathodenstrahls entsteht.



Verteilungskurven nach Fig. 9 (Abhängigkeit von der Wellenlänge)

Fig. 13

Ihrem allgemeinen Charakter nach zeigen die Kurven eine große Ähnlichkeit mit den schon bekannten, wie sie z. B. von Stark und Loebe an massiven Kohleantikathoden bestimmt wurden. Die Intensitätsunterschiede aber sind hier, wie nicht anders zu erwarten war, größer und gehen bis zu einem Verhältnis von etwa 1 : 6. Sie sind am stärksten ausgeprägt für die *Grenzwellenlänge* und es wäre hier wohl von besonderem Interesse, den Kurvenverlauf bis in die Richtungen 0° und 180° zu verfolgen; mit meiner bisherigen Anordnung war dies aber leider nicht möglich. Versucht man jedoch eine Extrapolation zu machen, so kommt man ersichtlich für diese beiden Richtungen auf Intensitäten, die von Null nicht sehr verschieden sind. Berücksichtigt man nun, daß gerade in diesen Richtungen die Intensität stark abnimmt, je mehr man sich der Grenzwellenlänge selbst nähert, und daß weiter unter solchen Umständen eine auch nur geringe Diffusion der Kathodenstrahlen von merklichem Einfluß sein muß, so wird man leicht zu der Ansicht geführt, daß für die Grenzwellenlänge die Intensität in den Azimuten 0° und 180° auf den Wert Null heruntergeht. Denkt man sich nämlich umgekehrt eine derartige Verteilungskurve und diese gemäß dem Bilde von der Kathodenstrahldiffusion in Fig. 2 etwas verbreitert, so lassen sich unschwer die beobachteten Intensitäten erklären, die andernfalls im Minimum reichlich gering erscheinen müssen.

Es ergibt sich also damit ein Verhalten, wie es Sommerfeld[1]) für die klassische Ausstrahlung eines geradlinig gebremsten Elektrons abgeleitet hat. Man wird heute eher geneigt sein, an eine Bewegung auf Hyperbelbahnen zu denken; soweit man im übrigen an der Vorstellung eines klassischen oder eines analogen Strahlungsvorganges festhalten will, wird man also annehmen müssen, daß diejenigen Prozesse, die zur Emission der Grenzwellenlänge führen, so verlaufen, daß eine Beschleunigungskomponente senkrecht zur ursprünglichen Bahnrichtung nicht auftritt. Eine Berechnung, die vor einigen Jahren von Neunhöffer[2]) nach dem Bohrschen Korrespondenzprinzip durchgeführt wurde, ist auf größere Kathodenstrahlgeschwindigkeiten nicht ohne weiteres anwendbar und auch ohne Rücksicht auf spektrale Unterschiede ausgeführt worden. Soviel ich sehen kann, würde sie aber ein wesentlich anderes Verhalten erwarten lassen; ich erwähne dies, weil bekanntlich das Korrespondenzprinzip die Intensitätsverteilung im Spektrum richtig wiederzugeben vermochte.[1])

---

[1]) A. Sommerfeld, Phys. Ztschr. 10. S. 969. 1909.

[2]) M. Neunhöffer, Ann. d. Phys. 81. S. 498. 1926.

Diese Betrachtungen gelten nur für die Grenzwellenlänge, denn beim Fortschreiten zu *längeren Wellen* zeigt sich nun eine zunehmende Auffüllung gerade der beiden Minima, mit gleichzeitiger Verschiebung des Maximums nach kleineren Winkeln. Wieweit diese Auffüllung geht und ob vielleicht schließlich für $\lambda = \infty$ das Maximum in das Azimut 0° rückt, vermochte ich bisher nicht festzustellen, da die Filtermethode das Vordringen zu längeren Wellen im Spektrum sehr erschwert.

Im übrigen geben diese Kurven ein anschauliches Bild der Richtungsunterschiede in der spektralen Zusammensetzung der Strahlung. Sie bestätigen die Resultate der Absorptionsmessungen (§ 8), soweit diese reichen; sie zeigen darüber hinausgehend, daß zwischen 90° und 50° die Härte zwar wenig, aber doch noch merklich zunimmt. Die Unterschiede lassen sich hier noch feststellen, da es dank dem stetigen Kurvenverlauf hier leichter möglich ist, kleine Beobachtungsfehler auszugleichen. Ich habe oben angedeutet, daß die spektrale Verteilung $i_\nu = \text{const}$ vielleicht für die über alle Richtungen ϑ gemittelte Strahlung zutreffend sein könne; da sich hier zeigt, daß in bestimmten Richtungen auch Strahlung größerer Härte vorhanden ist, gewinnt diese Vermutung an Sicherheit.

Es ist wohl zunächst nur auf diesen allgemeinen Charakter der Verteilungskurven Wert zu legen und es scheint mir überflüssig zu sein, nach einer analytischen Darstellung ihrer Form zu suchen, da Anhaltspunkte einer hierfür brauchbaren Theorie fehlen. Es ist nur darauf hinzuweisen, daß unter der Wirkung der noch vorhandenen Kathodenstrahldiffusion die Kurven hier ein wenig, aber nicht viel, verbreitert erscheinen werden gegenüber ihrer wahren Gestalt.

---

1) *Anmerkung bei der Korrektur:* Es sei in diesem Zusammenhange noch auf kürzlich veröffentlichte Messungen von P. A. Ross (Journ. Opt. Soc. Amer. 16. S. 375. 1928) hingewiesen, der an einer massiven Wolfram-Antikathode feststellte, daß die Grenzwellenlänge des Spektrums praktisch vollständig polarisiert ist.

Stärker kann dieser Einfluß sein bei den mit niedriger Spannung gemessenen Kurven der Fig. 12, besonders bei 16,4 kV. Die starke Verflachung dieser Kurve braucht nicht reell zu sein, denn die Diffusion ist bei dieser geringen Spannung auch näherungsweise nicht mehr zu vernachlässigen.

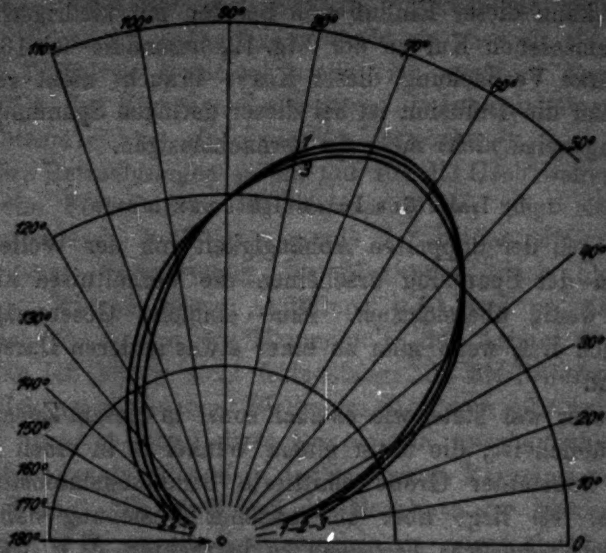
b) Lage des Intensitätsmaximums

Wegen der doppelten Abhängigkeit von der Wellenlänge und von der Spannung erscheinen die Verhältnisse hier zunächst wenig übersichtlich. Eine einfache Gesetzmäßigkeit zeigt sich erst, wenn man zu einer etwas anderen Darstellung übergeht.

Bisher war stets, wie es auch sonst in diesem Zusammenhange üblich ist, die unter einem Winkel ϑ in einen Raumwinkel konstanter Größe emittierte Strahlungsintensität angegeben. Es liegt aber in mancher Beziehung nahe, die eigentliche *räumliche Verteilung* zu betrachten, d. h. — wenn man etwa an eine quantenhafte Emission denkt — nach der Anzahl der Quanten zu fragen, die überhaupt unter einem bestimmten Winkel ϑ gegen die Kathodenstrahlrichtung ausgesandt werden. Man erhält sie aus der bisherigen Größe durch Integration längs des betreffenden „Breitenkreises“, d. h. wegen der angenommenen Zylindersymmetrie durch Multiplikation mit $\sin\vartheta$. Eine solche Darstellung gibt also die *Häufigkeit* von Emissionsakten in bestimmter Richtung an.

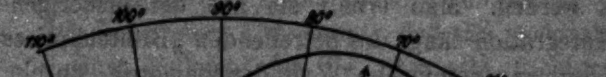
In Fig. 14 sind zunächst die Verteilungskurven der Fig. 13 in dieser Weise umgezeichnet. Das Maximum erscheint hier, wie selbstverständlich ist, bei einem größeren Winkel; aber es erscheint sehr genau für alle Wellenlängen am gleichen Orte und zwar gerade in der Richtung des Maximums der Härte. Man kann also feststellen:

Das Maximum der Härte liegt in der Richtung der häufigsten Emission; diese ist nur abhängig von der Geschwindigkeit des Kathodenstrahlen. Die Abhängigkeit von der Wellenlänge äußert sich in einer nach beiden Seiten gleichmäßigen Verbreiterung der Kurven, d. h. die Häufung der Emissionsakte in einer bestimmten Richtung ist um so ausgeprägter, die Streuung um diese Richtung um so geringer, je näher die betrachtete Wellenlänge der Grenze des Spektrums liegt.



Räumliche Intensitätsverteilung (Abhängigkeit von der Wellenlänge)

Fig. 14



Räumliche Intensitätsverteilung (Abhängigkeit von der Spannung)

Fig. 15

Es ist demgemäß zweckmäßig, die Abhängigkeit von der Kathodenstrahlgeschwindigkeit nicht für eine bestimmte Wellenlänge zu betrachten, wie sie sich in Fig. 12 zeigt, sondern die Richtung der häufigsten Emission aufsuchen. Es sind zu diesem Zweck in Fig. 15 die Kurven der Fig. 11, umgerechnet durch Multiplikation mit sin ϑ, in Polarkoordinaten dargestellt. Der Maßstab der relativen Intensitäten ist hier ein anderer: sie sind für die 90°-Richtung entnommen aus dem Isochromatenverlauf nach Fig. 7; die Isochromate bestimmt zwar die Spannungsabhängigkeit der Intensität einer konstanten Frequenz, aber da die Intensität im Spektrum (i_ν) konstant ist, müssen die gleichen relativen Werte auch hier, d. h. für die jeweilige Grenzfrequenz gelten. Sie sind allerdings nicht ganz exakt festzulegen und besonders für 16,4 kV ist eine etwas unsichere Extrapolation erforderlich, aber in roher Näherung werden doch die Kurven so die wahren Intensitätsverhältnisse richtig wiedergeben.[1]

Die diesen Kurven zu entnehmenden Richtungen der häufigsten Emission, ϑ_0 (in der Fig. 15 durch Pfeile bezeichnet), sind in der Tab. 3 zusammengestellt. Vergleichsweise sind dort auch in der letzten Spalte die Winkel der Intensitätsmaxima, ϑ_m, aus den Verteilungskurven der Fig. 11 angegeben.

Tabelle 3

Geschwindigkeit		ϑ_0 (Fig. 15)	ϑ_m (Fig. 11)
kV	v/c		
16,4	0,248	73°	63°
24,0	0,296	70	59
31,0	0,333	67	55
37,8	0,364	64	51

Der Geschwindigkeitsbereich der bisherigen Messungen ist ziemlich klein; und da es zudem schwer ist, die Maxima mit großer Genauigkeit festzulegen (Unsicherheit etwa ± 2°), ist es nicht möglich, eine rein empirische Gesetzmäßigkeit für diesen experimentellen Befund auch nur mit einiger Sicherheit anzugeben. Eine einfache theoretische Begründung aber — man wird geneigt sein, an inverse Prozesse und die dabei benutzten Impulsbeziehungen anzuknüpfen — habe ich nicht auffinden können.

---

[1] Es ist zu beachten, daß dieses Bild nur für die in Frequenzeinheiten gerechneten Intensitäten gilt. In Wellenlängeneinheiten nimmt, da $i_\lambda = \mathrm{const}\ 1/\lambda^2$ ist, die Intensität mit wachsender Spannung zu; die Gesamtintensität $(= \int i_\nu\, d\nu)$ ist für die 90°-Richtung von der Spannung unabhängig. Die Angabe in Frequenzeinheiten scheint mir deshalb vorteilhaft zu sein, weil die Frequenz dem Energieverlust des Kathodenstrahlelektrons direkt proportional ist.

c) Zum Vergleich mit älteren Messungen

an massiven Antikathoden sind die Intensitätsmaxima ϑ_m, wie sie in der letzten Spalte der Tab. 3 angegeben sind, heranzuziehen, da diese früher allein bestimmt worden sind und da eine Umrechnung auf ϑ_0 nicht möglich ist bei Verteilungskurven, deren Gestalt durch Kathodenstrahldiffusion wesentlich entstellt ist. An einer massiven Kohleantikathode ist die Lage des Maximums in Abhängigkeit von der Kathodenstrahlgeschwindigkeit besonders eingehend von Loebe[1]) untersucht worden, der seinerzeit gute Übereinstimmung mit den Aussagen der Sommerfeldschen Theorie feststellte. Die Winkel der Maxima jedoch, die er fand, sind durchweg wesentlich größer als sie sich hier ergeben haben. Auch Loebe stellte eine Abhängigkeit von der Wellenlänge fest; jedenfalls wird man seine Beobachtung so deuten können, daß bei stärkerer Filterung das Maximum nach größeren Winkeln rückt. Loebe selbst allerdings meint, daß diese Verschiebung durch überlagerte Fluoreszenzstrahlung der zur Filterung benutzten Substanzen (in den meisten Versuchen Cu) hervorgerufen sei, aber ich vermag nicht einzusehen, wie eine Wirkung in diesem Sinne entstehen kann. Die von ihm angegebenen Winkel sind extrapoliert auf die Filterstärke Null; für 31 kV z. B. findet er so ein Maximum bei 61°, das mit zunehmender Filterung bis 69° rückt. Es sind bei einer massiven Antikathode verschiedene Einflüsse denkbar, die auch die Lage des Maximums fälschend beeinflussen können, aber eine eindeutige Ursache für diese starke Abweichung von meinen Ergebnissen kann ich nicht angeben. Man kann vielleicht vermuten, daß auch Versuchsfehler vorliegen, denn Stark[2]) fand, ebenfalls an einer

---

[1]) W. W. Loebe, Ann. d. Phys. 44. S. 1033. 1914.

[2]) J. Stark, Phys. Zs. 10. S. 902, 1909; 11. S. 107. 1910.

Kohleantikathode, Maxima bei wesentlich kleineren Winkeln, die mit meinen Werten wohl übereinstimmen können. Ein genauer Vergleich ist aber hier nicht möglich, da bei Stark die Spannung (Induktor) nicht exakt definiert ist.

Die Form der Verteilungskurve wird bei einer massiven Antikathode, wie ich schon oben bemerkt habe, im allgemeinen abgeflacht erscheinen; der wahren Form wird man sich um so mehr annähern, je enger man an die Grenzwellenlänge herangeht und je leichter das Element der Antikathode ist, da bei einem solchen die Diffusion relativ langsam gegenüber den Geschwindigkeitsverlusten erfolgt. Es ist in Übereinstimmung mit dieser Überlegung, daß bei allen älteren Messungen die azimutalen Intensitätsunterschiede sich bei schweren Elementen sehr viel geringer ergeben haben als bei leichten.[1] Messungen an dünnen Goldfolien, die ich ausgeführt habe, zeigen zwar auch gegenüber Aluminium einen flacheren Intensitätsverlauf, aber der Unterschied ist nicht sehr groß und es scheint mir möglich zu sein, ihn allein auf die bei Gold stärkere Diffusion zurückzuführen.

Es besteht also kein Anlaß, wie es nach den älteren Untersuchungen vielleicht scheinen könnte, eine besondere Abhängigkeit der hier untersuchten Erscheinungen von der Ordnungszahl des Antikathodenelementes anzunehmen.

Zusammenfassung

Geschwindigkeitsverlust und Diffusion der Kathodenstrahlen verschleiern die wahren Gesetzmäßigkeiten für den Emissionsvorgang der kontinuierlichen Röntgenstrahlung, so daß aus Beobachtungen an der Strahlung einer massiven Antikathode sichere Aussagen hierüber nicht zu gewinnen sind. Sie lassen sich vermeiden, wenn als Antikathode eine sehr dünne Schicht verwendet wird.

I. Als solche werden Folien aus Blattaluminium von 0,6 μ Dicke benutzt, bei denen Geschwindigkeitsverlust und Diffusion sich als hinreichend klein erweisen. Die Folie ist in einer mit konstanter Gleichspannung betriebenen Entladungsröhre besonderer Konstruktion so angebracht, daß die von ihr emittierte Strahlung in einem Winkelbereich (Azimut ϑ) von 22° bis 150° gegen die Kathodenstrahlrichtung beobachtet werden kann. Ihre Intensität wird durch Ionisation gemessen.

---

[1] Z. B. H. Kirschbaum, Ann. d. Phys. 46. S. 85. 1915.

II. Diese ist so gering, daß Untersuchungen mit dem Spektrometer nicht durchgeführt werden konnten. Um trotzdem Aussagen über die spektrale Zusammensetzung der Strahlung zu gewinnen, wird die Absorbierbarkeit in Al in Abhängigkeit von der Dicke vorgeschalteter Al-Filter gemessen und mit der unter Annahme einer bestimmten spektralen Intensitätsverteilung berechneten verglichen. Die Brauchbarkeit der Methode wird erprobt durch Vergleichsmessungen an einer massiven Antikathode; für die dünne Folie und $\vartheta = 90°$ sind die Beobachtungen (Spannung 31 kV) im Einklang mit der Annahme, daß die spektrale Verteilung durch i_ν = const gegeben sei.

In Abhängigkeit von der Emissionsrichtung ergeben sich von 90—55° keine merklichen Unterschiede; bei 30° und 140° ist die Strahlung weicher. Weitere Untersuchungen (IV) zeigen, daß ein Maximum der Härte bei etwa 67° liegt.

III. Durch Anwendung selektiv absorbierender Substanzen (Sn, Ag, Zr) können enge Spektralbereiche aus mittleren Teilen des Spektrums ausgefiltert werden. Wie durch Absorptionsuntersuchungen und Kontrollmessungen an einer massiven Antikathode festgestellt wird, ist diese Strahlung so weit homogen, daß in einem kleinen Spannungsintervall der Verlauf der Isochromaten bestimmt werden kann. Für $\vartheta = 90°$ zeigen diese eine mit wachsender Spannung abnehmende Intensität; der Abfall ist angenähert (etwas flacher) proportional $1/V$.

In Abhängigkeit von der Emissionsrichtung zeigen die Isochromaten einen gegen kleinere Azimute systematisch flacher werdenden Verlauf, der schließlich (22°) annähernd horizontal wird. Ähnlich, aber weniger ausgeprägt, zeigt sich eine Verflachung nach größeren Azimuten hin.

IV. Die azimutale Intensitätsverteilung wird im Bereich von 22—150° untersucht: a) in Abhängigkeit von der Wellenlänge (Al-, Ag-, Zr-Filter) bei der konstanten Spannung von 31 kV; b) in Abhängigkeit von der Spannung (16,4, 24,0, 31,0, 37,8 kV) für die jeweilige Grenzwellenlänge.

Die Intensitätsunterschiede sind am stärksten ausgeprägt für die Grenzwellenlänge; es ist wahrscheinlich, daß für diese die Intensität in den Azimuten 0° und 180° den Wert Null erreicht. Beim Übergang zu längeren Wellen im Spektrum zeigt sich eine zunehmende Auffüllung gerade dieser beiden Minima; zugleich rückt das Intensitätsmaximum nach kleineren Azimuten.

Geht man von der in die Raumwinkeleinheit emittierten Intensität durch Multiplikation mit sin ϑ über zur räumlichen Verteilung, so zeigt sich, daß die Richtung der häufigsten Emission von der Wellenlänge unabhängig ist und daß sie zusammenfällt mit der Richtung des Maximums der Härte. Sie ist nur abhängig von der Kathodenstrahlgeschwindigkeit und verlagert sich von 73° auf 64°, wenn die Spannung von 16,4 auf 37,8 kV erhöht wird.

Hrn. Geheimrat J. **Zenneck** bin ich zu großem Dank verpflichtet für die Unterstützung, die er mir bei meiner Arbeit stets zuteil werden ließ, ebenso Hrn. Diplomphys. W. **Stockmeyer** für seine Mitwirkung bei den vorbereitenden Untersuchungen. Besonderer Dank gebührt ferner der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft, welche die hier benutzte Hochspannungsanlage, sowie andere Apparate zur Verfügung gestellt hat.

München, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule, August 1928.

(Eingegangen 21. August 1928)

2. *Die Struktur der Grundlinie und einiger anderer Linien des Cadmiumspektrums;*

von Annelise Schrammen

(Hierzu Tafel V)

I. Die Grundlinie

1. Frühere Messungen

Bei der Untersuchung der Hyperfeinstruktur der ultravioletten Cadmiumlinien (1) fiel es auf, daß die Grundlinie $1^1S_0 - 2^1P_1$ ($\lambda = 2288,74$ ÅE), eine von den Entladungsbedingungen stark abhängige Struktur aufwies. Diese Linie ist von R. W. Wood gemessen worden (2). Er fand zwei Komponenten von gleicher Intensität und einem Abstand von 0,021 ÅE (oder 0,017). Bei der damaligen Untersuchung der Verfasserin zeigte die Linie auch diese Struktur. Die Aufspaltung war etwa gleich dem halben Dispersionsgebiet bei der niedrigsten erreichbaren Stromstärke von 2,5 Amp. Sowohl der Abstand als auch die Einsattlung zwischen zwei aufeinander folgenden Interferenzstreifen variierte mit der Stromstärke. Bei niedrigem Strom waren die beiden um den halben Ordnungsabstand entfernten Einsattlungen etwa gleich tief und gleich breit; mit dem Anwachsen des Stromes wurde die eine Einsattlung steiler, die andere flacher; bei etwa 3,5 Amp. war nur noch eine Einsattlung vorhanden, die bei stärkerem Strom immer verwaschener wurde. Diese Erscheinungen traten früher bzw. später ein, wenn die Entladung mit einem Magneten an die dem Spektrographen ab- oder zugewandte Seite des Entladungsrohres gepreßt wurde.

Alle diese Erscheinungen ließen sich durch Selbstumkehr, die ja bei der Grundlinie auch sehr wahrscheinlich ist, erklären; sie waren aber noch nicht unbedingt beweisend und wurden deshalb nicht veröffentlicht.

2. Apparatur

Die Arbeit wurde fortgesetzt, als die Firma Adam Hilger, London, dem Physikalischen Institut der Universität Jena liebenswürdigerweise für einige Monate eine ausgezeichnete Lummer-Gehrckeplatte aus Quarz leihweise überließ. Sie war 200 mm lang, 30 mm breit und 7,38 mm dick, hatte daher zwar ein kleineres Dispersionsgebiet als die bisher benutzten Zeissplatten von 140 mm × 20 mm × 4,8 mm, war aber entsprechend ihrer größeren Dimension diesen Platten an Lichtstärke und Auflösungsvermögen überlegen.

Das theoretische Auflösungsvermögen der Platte von Hilger ist nach dem in (1) beschriebenen Verfahren für $\lambda = 2288$, einen Ausfallswinkel $\varepsilon = 1{,}1^\circ$ (8. Ordnung, $\varrho = 0{,}942$) für den außerordentlichen Strahl $\frac{\lambda}{d\lambda} = N_e \cdot h = 1{,}30 \cdot 10^6$, der kleinste trennbare Wellenlängenbereich $d\lambda = 1{,}8 \cdot 10^{-3}$ ÅE. Die Zeissplatte hat bei gleichem Ausfallswinkel ein Auflösungsvermögen von $0{,}95 \cdot 10^6$ und ein $d\lambda$ von $2{,}4 \cdot 10^{-3}$ ÅE. Soweit man aus den Registrierkurven der Cadmiumlinie schließen kann, erreichten beide Platten das theoretische Auflösungsvermögen.

Die Apparatur war die gleiche wie in der früheren Arbeit. Die Cadmiumlampe von Heraeus wurde ohne Abbildungslinse so vor dem Spalt des geneigten Kollimators justiert, daß das Eintrittsprisma auf der Lummerplatte ausgeleuchtet war. Zwischen der Lummerplatte und der Kamera mit einem Quarzflußspatachromaten von 400 mm Brennweite standen zwei Cornuprismen, die die Grobzerlegung lieferten. Für $\lambda = 2288$ konnte sowohl auf den Nicol als auch auf die Prismen verzichtet werden, da keine benachbarten Linien vorhanden waren [vgl. (1) S. 1170]. Es mußte dazu nur der dort mit β bezeichnete Winkel, unter dem der Spalt vom Kollimatorobjektiv aus erscheint, genügend klein gewählt werden. Daher kommt als wesentliche Begrenzung die vertikale Begrenzung des Eintrittsspaltes in Frage. Um sie genauer justieren zu können, wurde der Spektrographenspalt um 90° gedreht und die Feinverstellung der Spaltbacken zur Einstellung benutzt. Wenn allein die ersten 20 Ordnungen des außerordentlichen Strahles von 2288 (entspricht etwa 12 mm auf der Platte und einem Ausfallswinkel $\varepsilon = 1^\circ 45'$) aus der Lummerplatte austreten sollten, so durfte wegen der Winkeldehnung (3) $\frac{d\varepsilon}{d\varphi} = \sqrt{\frac{n^2-1}{\sin\varepsilon}}$ der Öffnungswinkel $d\varphi$ des in die Lummerplatte einfallenden Lichtes nur 2,5′ betragen (Spalthöhe 0,26 mm). Die Neigung des Kollimators, die etwa auf $^1/_{10}$ dieses Winkels genau sein mußte, wurde photographisch justiert. Durch das Arbeiten ohne Cornuprismen gewinnt man an Lichtstärke, vermeidet die Abblendung der höheren Ordnungen durch die Prismen und die Krümmung des Spaltbildes. In horizontaler Richtung war der Spalt 6 mm breit.

Die Kamera des zu den Aufnahmen verwandten Spektrographen ist um eine vertikale Achse schwenkbar, die bei der beschriebenen Aufstellung etwa durch das hintere Ende der Lummerplatte ging. Es war deshalb möglich, Vergleichsaufnahmen nebeneinander zu machen.

Als Aufnahmematerial wurden fast ausschließlich Hauff-Extrarapidplatten verwandt wegen ihrer Empfindlichkeit im Ultravioletten, ihrer Schleierfreiheit und wegen des dennoch relativ feinen Korns.

3. Auswertung der Aufnahmen

Die Registrierung der Aufnahmen geschah zum Teil mit dem Registrierphotometer des Physikalischen Instituts, zum größten Teil aber mit einem der von der Firma Carl Zeiss hergestellten lichtelektrischen Photometer, das zwei bei dieser Arbeit ins Gewicht fallende Vorzüge besitzt. Man kann mit größerer Übersetzung zwischen Spektralaufnahme und Registrierplatte (sie wurde 1 : 30 gewählt) photometrieren und man kann auf der Aufnahme senkrecht zur Registrierrichtung eine Breite von 7 mm ausnützen (bei dem Photometer des Instituts nur 1,8 mm) und bekommt daher entsprechend geringere Kornschwankungen. Beide Vorzüge sind bei der Kleinheit des von einem Objektiv von 400 mm Brennweite im Ultravioletten gelieferten Interferenzbildes von Bedeutung.

Die Aufnahmen, die miteinander verglichen werden sollten — selbstverständlich nur Aufnahmen auf ein und derselben Platte — wurden auch, obgleich das bei dem benutzten Verfahren nicht unbedingt notwendig ist, mit gleicher Photometereinstellung registriert.

Die Lummerplatte liefert den Abszissenmaßstab — die Wellenlängenskala — und den Ordinatenmaßstab — die Intensitätsskala — verzerrt. Zur Verzerrung der Ordinaten tut die

Schwärzungskurve der photographischen Platte das ihrige. Hansen hat [(3) S. 215] ein Verfahren zur Umrechnung des Intensitätsmaßstabes angegeben, das in der früheren Arbeit der Verfasserin [(1) S. 1183] ausführlich beschrieben ist. Es ist vom Schwärzungsgesetz nicht abhängig, weil es nur gleich starke Schwärzungen vergleicht, und benutzt die Tatsache, daß die spezifische Helligkeit, d. h. die Helligkeit pro Winkeleinheit, der Winkeldehnung umgekehrt, dem Austrittswinkel ε direkt proportional ist.

Die Stelle der Platte, die $\varepsilon = 0$ entspricht, muß zur Anwendung dieses Verfahrens bekannt sein. Der 20 mm große Durchmesser des Objektivs gestattete nur die eine Seite des Interferenzbildes aufzunehmen, wenn nicht schon bei niedrigen Ordnungen Abblendung auftreten sollte. Der Nullpunkt wurde aus der Beziehung bestimmt

$$(a_{n+1} + a_n)(a_{n+1} - a_n) = \frac{f^2 \cdot \lambda}{2D} \sqrt{n^2 - 1}$$

a_n	auf der Platte gemessener Abstand der n-ten Ordnung von der Linie $\varepsilon = 0$.
f	Brennweite = 400 ± 2 mm.
D	Dicke der Lummerplatte.
n	Brechungsexponent.

$a_{n+1} - a_n$ ist aus den Aufnahmen meßbar. Die maximale Abweichung bei der Bestimmung des Nullpunktes aus den verschiedenen Ordnungen einer Aufnahme betrug ± 0,1 mm. Diese Abweichung hat einen Fehler zur Folge, der klein ist gegen die aus zufälligen Schwärzungsschwankungen der Platte resultierenden.

Die Verzerrung des Abszissenmaßstabes ist bei der meist zur Auswertung gewählten 8. Ordnung gering. Nach der Umrechnung aus den Photometerkurven sind die Abszissen dem Winkel ε proportional; sie müssen mit Hilfe der Beziehung $d\lambda = c \sin \varepsilon \, d\varepsilon$ so umgerechnet werden, daß sie $d\lambda$ proportional werden. Der Wert von $d\lambda$, der zu demselben Bereich $d\varepsilon$ am inneren und äußeren Rand der 8. Ordnung gehört, ist innen 0,95 mal so groß wie außen. Die Korrektion wird erst merklich bei der kurzwelligen Hälfte der Linie, und bewirkt eine Verkleinerung dieser Hälfte um 5 Proz.

4. Ergebnisse

Die ersten Aufnahmen mit der Hilgerplatte zeigten nur *eine* Linie, die bei Verminderung der Stromstärke und wenn die Entladung an die Vorderwand des Rohres gepreßt wurde, breiter wurde und schließlich in der Mitte eine Einsattlung zeigte. Diese Erscheinung konnte wie die früher beobachteten als Selbstumkehr gedeutet werden. Die eine Linie konnte entstehen durch Überlagerung der beiden einander zugekehrten Ausläufer der Linie in zwei benachbarten Ordnungen, die bei niedrigerer Stromstärke weniger übereinander griffen und deshalb eine Einsattlung aufwiesen.

Eine eindeutige Entscheidung, ob zwei Komponenten oder Selbstumkehr vorliegen, wurde auf zwei Arten herbeigeführt:

1. durch Verschmälerung der Emissionslinie und
2. durch Untersuchung der Absorptionslinie.

a) Emissionslinie

Um die Mindestbelastung der Cadmiumlampe herabzusetzen, wurde sie anstatt mit 220 mit 440 Volt und entsprechend größerem Vorschaltwiderstand betrieben; außerdem wurden zwei starke Drosselspulen in den Stromkreis eingeschaltet. Am wirksamsten erwies sich die Einführung von einem Tropfen Quecksilber in die Lampe; die Mindeststromstärke betrug danach 0,8 Amp. Die Entladung wurde dann zum großen Teil vom Quecksilberdampf aufrecht erhalten. Die Quecksilberlinien, vor allem $\lambda = 2537$, erschienen sehr stark. In der Nähe von 2300 ÅE lagen jedoch keine störenden Linien. Die Intensität der Cadmiumgrundlinie war stark herabgesetzt, aber es genügten durchweg wenige Minuten Belichtungsdauer.

Das Resultat war eine Linie an der Stelle, wo bei den früheren Aufnahmen die Einsattlung lag. Sie war fast unmerklich eingesattelt und zeigte bei stärkerer Belastung die oben beschriebene Struktur.

In der Fig. 1 sind eine Anzahl Intensitätsverteilungen der Emissionslinie bei verschiedenen Stromstärken gezeichnet. Um vergleichbare Resultate zu erhalten, ist jede der aus den Registrierkurven nach dem geschilderten Verfahren erhaltenen Intensitätsverteilungen so mit einem konstanten Faktor multipliziert worden, daß die Sattelpunkte zwischen benachbarten

Ordnungen (die äußersten Punkte der Zeichnung) die gleiche Intensität erhielten. Die Intensität des Sattelpunktes ist so normiert, daß das Maximum der Linie, die von den hier gezeichneten die geringste Selbstumkehr aufweist, gleich 1 gesetzt wurde. Die benachbarten Ordnungen überlagern sich noch ziemlich erheblich. Da die Auswertungsmethode bei tieferen Einsattlungen sehr ungenau wird [vgl. (1) S. 1188], wurde darauf verzichtet, Aufnahmen mit noch geringerer Stromstärke, bei der die Ordnungen weniger übereinander greifen, auszuwerten.

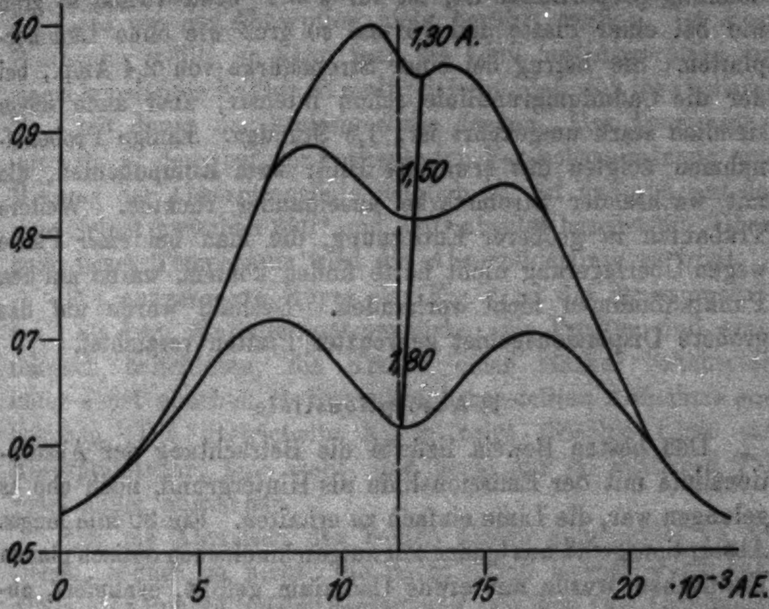


Fig. 1

Man sieht, daß bei 1,30 Amp. die Mitte nur wenig eingesattelt ist, daß bei 1,80 Amp. aber schon zwei deutliche Maxima mit einem Abstand von 0,01 ÅE vorhanden sind.

Das kurzwellige Maximum ist bei allen Aufnahmen stärker als das langwellige; der Unterschied wird immer geringer, je weiter die Maxima nach außen rücken. Diese Erscheinung ist vorhanden bei Aufnahmen mit und ohne Magnet, kann also nicht etwa eine unsymmetrische Aufspaltung sein, verursacht durch das schwache Magnetfeld, das die Entladung an die Wand des Rohres preßte. Die Stelle der tiefsten Einsattlung wandert mit zunehmender Stromstärke ein wenig nach kürzeren Wellen. Diese Beobachtungen lassen auf das Vorhandensein eines Trabanten schließen und werden an späterer Stelle bei der Behandlung der Absorptionslinie noch genauer diskutiert werden.

Die Emissionslinie wurde einige Male mit gekreuzten Platten photographiert. Die Belichtungszeit, die der Winkeldehnung proportional ist, ist für $s = 1^0$ etwa 75mal so groß wie bei einer Platte und 75^2mal so groß wie ohne Lummerplatten. Sie betrug bei einer Stromstärke von 2,4 Amp., bei der die Cadmiumgrundlinie schon intensiv, aber auch schon ziemlich stark umgekehrt ist, 1,5 Stunden. Einige Probeaufnahmen zeigten das erwartete Bild: zwei Komponenten, die mit wachsender Stromstärke auseinander rückten. Weitere Trabanten in größerer Entfernung, die man bei *einer* Platte wegen Überlagerung nicht hätte finden können, waren auf den Punktaufnahmen nicht vorhanden. Deshalb wurde auf das größere Dispersionsgebiet gekreuzter Platten verzichtet.

b) Absorptionslinie

Den besten Beweis lieferte die Betrachtung der Absorptionslinie mit der Emissionslinie als Hintergrund, noch ehe es gelungen war, die Linie einfach zu erhalten. Ein 80 mm langes Absorptionsgefäß aus Quarz mit aufgeschmolzenen optisch planen Endflächen wurde mit etwas Cadmium gefüllt, evakuiert, abgeschmolzen und in einem elektrischen Ofen von 15 cm Länge zwischen Lichtquelle und Spektrograph justiert.

Es mußte darauf geachtet werden, daß die Entladungsbedingungen bei den Aufnahmen mit und ohne Absorptionsrohr, die miteinander verglichen werden sollten, genau gleich waren. Die Vergleichsaufnahmen konnten demzufolge nicht mit dem Röhrchen im Strahlengang vor dem Anheizen oder nach dem Erkalten gemacht werden. Die Lichtquelle erwärmte sich während der Stunden, die dazu notwendig waren, trotz der Kühlung mit fließendem Wasser zu stark, und als Folge davon änderte sich die Form der Emissionslinie. Oder die Lampe erlosch, mußte neu erwärmt und gezündet werden, und auch dann war die alte Linienform nicht mehr genügend garantiert. Deshalb wurden die Aufnahmen direkt hintereinander mit und ohne Absorptionsrohr im Strahlengang gemacht.

Wie nach den vorangehenden Untersuchungen zu erwarten war, trat Absorption nicht in der Mitte der beiden „Komponenten“ ein, sondern dort, wo die Einsattlung mit wachsender Stromstärke tiefer wurde.

Damit man die unabhängig voneinander gewonnenen Intensitätsverteilungen in Beziehung setzen kann, dürfen die Füße der Linie von der Absorption nicht berührt werden. Ist diese Bedingung erfüllt, so kann man die Linie mit Absorption mit einem konstanten Faktor so multiplizieren, daß sich ihre äußeren Teile mit denen der Emissionslinie decken. Das Temperaturintervall, in dem bei der vorliegenden Versuchsanordnung eine Messung der Absorptionslinie möglich ist, ist dadurch auf das enge Gebiet zwischen 390° und 440° absolut beschränkt. Oberhalb dieser Temperatur wird die Absorptionslinie zu breit.

Die ausgezogene Kurve der Fig. 2 ist die Emissionslinie bei 1,80 Amp. Entladungsstromstärke; die Punkte sind einer schwach belichteten, die Kreuze einer stärker belichteten, unter sonst gleichen Bedingungen hergestellten Aufnahme entnommen. Die gestrichelte Kurve zeigt dieselbe Linie mit Absorptionsrohr; man sieht, daß beide nur im mittleren Teil voneinander abweichen.

Um die Abszissen der beiden Linien aufeinander zu beziehen, genügt es nicht, die leicht durch Kornschwankungen gefälschten Punkte tiefster Einsattlung zwischen zwei Ordnungen zur Deckung zu bringen. Am genauesten erhält man die Abszissen bei der Umrechnung der Linien auf gleiche Intensität der äußeren Teile. Verschiebt man nämlich in dem gewählten Beispiel die Linie vor der Umrechnung um $0{,}3 \cdot 10^{-3}$ ÅE (0,007 mm auf der Aufnahme) so läßt sich schon kein Faktor mehr finden, mit dem man beide Seiten der Linie zur Deckung bringen kann.

Es fällt auf, daß die kurzwellige Seite der gestrichelten Kurve weniger hoch ist als die langwellige im Gegensatz zur Emissionslinie. Diese Erscheinung, die bei allen Aufnahmen wiederkehrt, kann durch einen Trabanten erklärt werden. Man betrachte die Intensität der Emissionslinie an zwei Stellen, die um $+d\lambda$ und $-d\lambda$ vom Mittelpunkt der Hauptlinie entfernt sind; sie sei bei $+d\lambda$ gleich J, bei $-d\lambda$ gleich $J+\Delta J$, wobei die vom Trabanten herrührende Intensität ΔJ bei wachsender Stromstärke abnimmt. Bei $+d\lambda$ ist die Intensität nach der Absorption

$$J_+ = J\cdot e^{-ck_1}$$

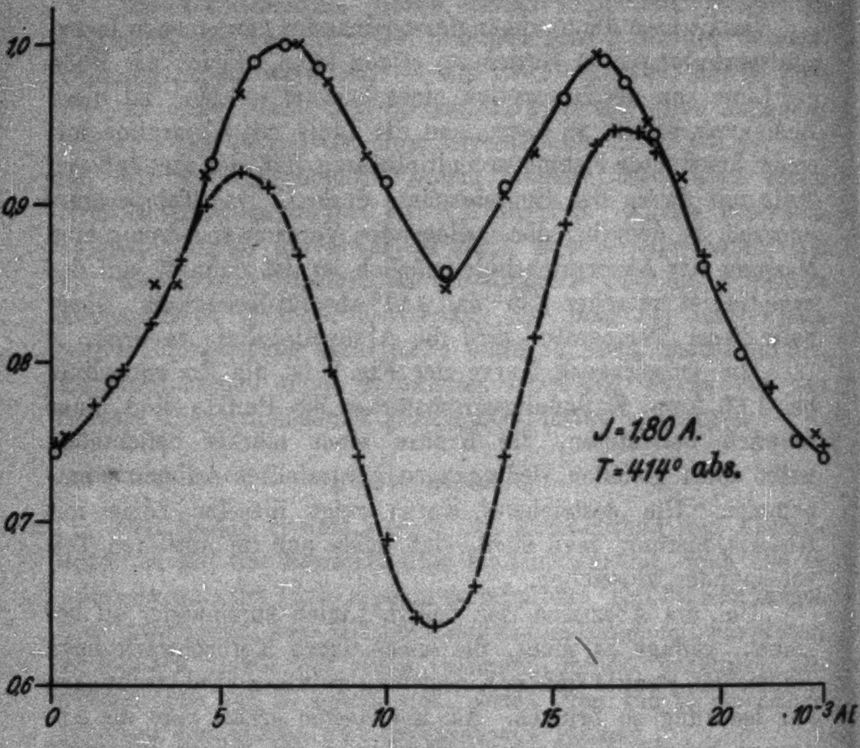


Fig. 2

(k_1 Absorptionsindex an der Stelle $d\lambda$), bei $-d\lambda$ ist sie gleich

$$J_- = (J+\Delta J)\,e^{-c(k_1+k_2)};$$

hierbei ist k_2 der Absorptionsindex des Trabanten an der Stelle $-d\lambda$. Man sieht, daß, da ΔJ klein ist, die Differenz

$$J_+ - J_- = J\cdot e^{-ck_1} - (J+\Delta J)\,e^{-c(k_1+k_2)}$$

sehr wohl positiv werden kann. Dieselbe Ursache, nämlich daß der Trabant einen Bruchteil $1-e^{-ck_2}$ nicht nur von ΔJ, sondern von der gesamten auffallenden Intensität der Wellenlänge λ absorbiert, ist dafür verantwortlich zu machen, daß er mit wachsender Stromstärke verschwindet. Die Stelle tiefster Einsattlung muß dabei nach kürzeren Wellen wandern, der Mitte der Ordnung zu.

Die Intensitätsverteilung der Absorptionslinie muß so berechnet werden, wie sie gegen einen Hintergrund aussehen würde, dessen Intensität über den betrachteten Wellenlängenbereich konstant sein würde. Dividiert man für eine Reihe von Wellenlängen die Intensität der Linie mit Absorption durch die der Emissionslinie, so erhält man den von der auffallenden Intensität J_0 hindurchgelassenen Bruchteil J/J_0 für diese Wellenlänge. Auf diese Art sind die in Fig. 3 gezeichneten Absorptionslinien erhalten worden.

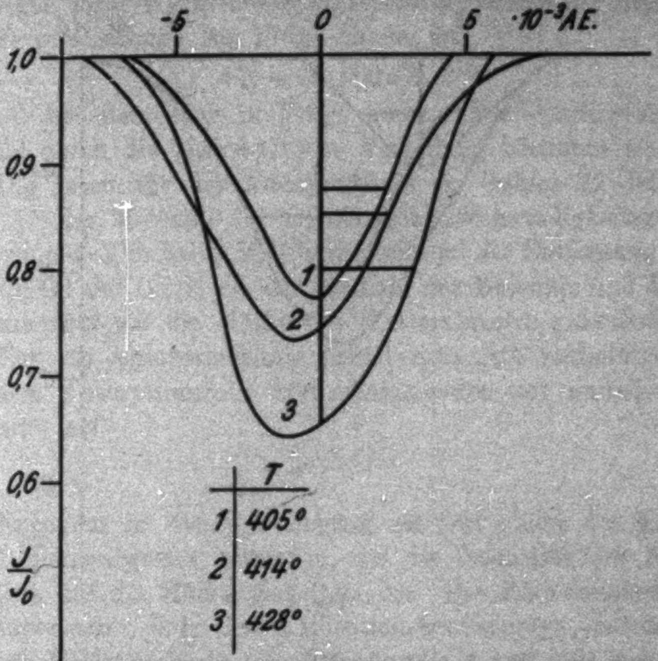


Fig. 3

Als Abszissen sind wieder die Wellenlängen, als Ordinaten ist das Verhältnis J/J_0 aufgetragen. Als Mitte der Absorptionslinie wurde die Stelle des durch den Trabanten wenig gestörten Sattelpunktes der Emissionslinie bei 1,8 Amp. genommen; $d\lambda$ ist in der Fig. 3 von dort aus nach beiden Seiten gerechnet.

Die Genauigkeit bei der Berechnung der Absorptionslinien ist nicht groß, besonders an den Füßen der Linie. Jedoch ist es sicher, daß die Absorption mit wachsender Stromstärke stärker wird, und daß die Linien unsymmetrisch sind. Wenn man die langwellige Seite der Kurven an der Mittellinie spiegelt, so erhält man als Differenz der ursprünglichen und der gespiegelten Kurve eine Linie, deren Maximum um $-0{,}35 \cdot 10^{-3}$ ÅE ± 10 Proz. ($0{,}067\ \mathrm{cm}^{-1}$) von der Mittellinie entfernt ist. Fig. 4 gibt ein Beispiel dieser Zerlegung an der Absorptionslinie, die aus den Kurven der Fig. 2 gewonnen ist. Bei der Differenzbildung fällt der Trabant an der langwelligen Seite zu steil ab, weil hier wegen der stärkeren Absorption der Hauptlinie die Intensität, von der er absorbieren kann, kleiner ist als an den äußeren Teilen der Linie. Will man eine genauere Intensitätsverteilung des Trabanten erhalten, so muß man wieder auf konstante Intensität des Hintergrundes umrechnen; jedoch wird eine Vergrößerung der Genauigkeit durch eine solche Korrektion in dieser Arbeit durch die übrigen Fehler der Methode illusorisch gemacht.

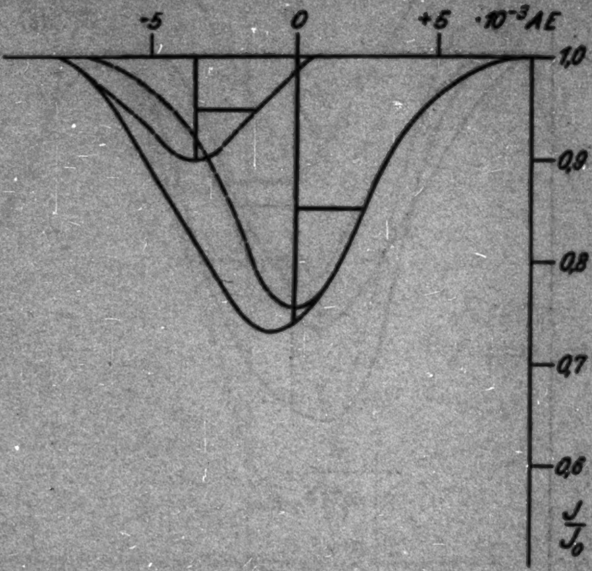


Fig. 4

Aus der Intensitätsverteilung der Absorptionslinie kann die *Dopplerbreite* gemessen werden und zwar hat das Verfahren vor den sonst meist angewandten den Vorzug, daß die Linie in Absorption, also frei von den Störungen, die der Temperaturgradient und der intramolekulare Starkeffekt im Entladungsraum bei der Emissionslinie mit sich bringen und außerdem ohne Verbreiterung durch Fremdgase untersucht wurde.

Zur Berechnung der Halbwertsbreite der Absorptionslinie brauchen wir folgende Überlegung: Die Zahl der Moleküle, die wegen ihrer Wärmebewegung eine im Bereich $d\lambda$ liegende Dopplerverschiebung zur Folge haben, ist

$$dN = N \cdot f(\lambda)\, d\lambda,$$

wo $f(\lambda)$ bei dem hier in Frage kommenden Gleichgewichtszustand durch die **Maxwellsche** Verteilung bestimmt ist.

Die Intensität der Emissionslinie im Gebiet $d\lambda$ ist der Zahl dN der Moleküle im zugehörigen Geschwindigkeitsgebiet proportional. Die halbe Halbwertsbreite ist *die* Entfernung vom Mittelpunkt der Linie, bei der die Zahl der Moleküle und damit die Intensität auf die Hälfte des Maximalwertes gesunken ist.

Für die Absorptionslinie erhält man das Verhältnis der aus dem Absorptionsrohr herauskommenden zur auffallenden Intensität als

$$\frac{J}{J_0} = e^{-C \cdot N \cdot f(\lambda)}.$$

Der Exponent in dieser Gleichung ist dort gleich der Hälfte seines Maximalwertes geworden, wo die Intensität der Emissionslinie auf die Hälfte gesunken ist. Die Halbwertsbreite b des Exponenten, d. h. des Absorptionskoeffizienten, entspricht also der Halbwertsbreite der Emissionslinie und läßt sich aus der schon von **Chr. Füchtbauer** und **W. Hofmann** (4) angewandten Beziehung berechnen:

Wenn J_H die Intensität bei der Wellenlänge $b/2$, J_M die Intensität in der Mitte der Linie ist, so gilt

$$\frac{J_M}{J_0} = e^{-C \cdot N \cdot f(\lambda_0)}; \qquad \frac{J_H}{J_0} = e^{\frac{-C \cdot N \cdot f(\lambda_0)}{2}};$$

daraus wird

$$J_H = \sqrt{J_0 \cdot J_M}.$$

Nach dieser Gleichung sind die eingezeichneten Halbwertsbreiten der Absorptionslinien aus der durch den Trabanten nicht gestörten Seite der Kurven gemessen worden.

Die aus der Theorie berechnete halbe Halbwertsbreite ist gleich $1{,}6 \cdot 10^{-3}$ ÅE für T gleich 405° abs. und gleich $1{,}65 \cdot 10^{-3}$ ÅE für T gleich 427°, während die gemessenen Werte von $2{,}6$—$3{,}6 \cdot 10^{-3}$ ÅE ansteigen. Zieht man in Betracht, daß die Kurven durch das begrenzte Auflösungsvermögen der Lummerplatte, die aus einer unendlich schmalen Spektrallinie eine Linie mit einer halben Halbwertsbreite von etwa $0{,}8 \cdot 10^{-3}$ ÅE machen würde, verbreitert werden, so ist die Übereinstimmung befriedigend zu nennen. Wegen des noch kleineren Auflösungsvermögens ist die kleinere Platte nur zu den qualitativen Untersuchungen verwendet worden.

Den Trabanten in die Termstruktur [vgl. (1) S. 1196] eindeutig einzuordnen, ist nicht möglich. In die dort angegebene, der Linie $1^1 S_0 - 2^3 P_1$ entnommene Aufspaltung des $1^1 S_0$-Terms würde er nur hineinpassen, wenn auch der $2^1 P_1$-Term doppelt wäre. Jedoch könnte man dann mit dem gleichen Recht die ganze Differenz von $67 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{cm}^{-1}$ dem $2^1 P_1$-Term zuschreiben.

II. Andere ultraviolette Linien des Cadmiumspektrums

Es wurden noch einige Linien untersucht, deren Struktur in der früheren Arbeit der Verfasserin angegeben ist, obwohl sie damals nicht eindeutig bestimmt werden konnte, weil nur Platten einer Dicke zur Verfügung standen. Es sind dies die Linien:

	3500,09	$2^3 P_1 - 3^1 D_2$	
$d\lambda$	− 7	0	$+ 15 \cdot 10^{-3}$ ÅE
$d\nu$	+57	0	$- 122 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{cm}^{-1}$

	3403,74	$2^3 P_0 - 3^3 D_1$	
$d\lambda$		0	+ 15
$d\nu$		0	−130

	3261,17	$1^1 S_0 - 2^3 P_1$
$d\lambda$	− 18	0
$d\nu$	+170	0

	3081,03	$2^3 P_0 - 3^3 S_1$	
$d\lambda$	− 23	0	+ 12
$d\nu$	+242	0	−127

	2660,45	$2^3 P_2 - 6^3 D_3$
$d\lambda$	− 23	0
$d\nu$	+324	0

Die Aufspaltungen sind in 10^{-3} ÅE und 10^{-3} cm^{-1} angegeben. Der Ort der stärksten Komponente ist mit 0 bezeichnet.

Die Messungen stimmen innerhalb der Fehlergrenzen, die bei $\lambda = 3500$ ungefähr $\pm 0{,}002$ ÅE, bei den übrigen Linien $\pm 0{,}001$ ÅE betragen, mit den früher gewonnenen Resultaten überein.

III. Die Quecksilberlinie $\lambda = 2537$ ÅE

Die Struktur der Quecksilberlinie $\lambda = 2537$ ÅE ist von Nagaoka (5) und Wood (6) mit gekreuzten Lummerplatten gemessen worden. Nagaoka fand 10, Wood dagegen nur 5 Komponenten. Der Zeemaneffekt der einzelnen Komponenten ist neuerdings von W. A. MacNair (7) eingehend untersucht worden. Weil die Linie infolge des Quecksilberzusatzes in der Cadmiumlampe sehr stark und dabei doch mit geringer Selbstumkehr vorhanden war, wurde sie von der Verfasserin zur Prüfung der Güte der Lummerplatten von Zeiss benutzt [vgl. (1), S. 1185]. Das Ergebnis konnte damals nicht eindeutig sein und deshalb wurden die Versuche jetzt mit gekreuzten Platten wiederholt und damit die früheren Resultate und die von Wood erhaltenen bestätigt. Die Belichtungszeit war mit gekreuzten Platten 10 Minuten.

Fig. 5, Taf. V ist eine Vergrößerung einer der Punktaufnahmen von $\lambda = 2537$ ÅE. Die Dispersionsrichtung der dicken (Hilger)-Platte liegt horizontal, die der dünnen (Zeiss)-Platte vertikal. Man sieht deutlich die 5 Komponenten, die wie bei Wood mit höherer Stromstärke unscharf und selbstumgekehrt wurden.

Zusammenfassung

1. Es wird gezeigt, daß die von R. W. Wood gemessene Struktur der Cadmiumlinie $1^1S_0 - 2^1P_1$ durch Selbstumkehr vorgetäuscht wird. Die Linie wird in Emission und in Absorption untersucht und das Vorhandensein eines nicht getrennten Trabanten mit einem Abstand $d\lambda = -0{,}35 \cdot 10^{-3}$ ÅE, $d\nu = +0{,}067$ cm von der Hauptlinie wird zu beweisen versucht.

2. Die Struktur einiger anderer ultravioletter Cadmiumlinien, die in der früheren Arbeit der Verfasserin nicht ein-

deutig bestimmt werden konnte, wird mit einer zweiten Quarzlummerplatte gemessen.

3. An der Quecksilberlinie $\lambda = 2537$ ÅE wird mit gekreuzten Platten die von Wood erhaltene Aufspaltung in 5 Komponenten bestätigt.

Diese Arbeit wurde im Frühjahr 1928 in dem Physikalischen Institut der Universität Jena ausgeführt. Zu großem Danke bin ich der Firma Adam Hilger, London, insbesondere Hrn. Dr. Twyman, für die liebenswürdige Überlassung der Lummer-Gehrcke-Platte aus Quarz verpflichtet. Dem Direktor des Instituts, Hrn. Geheimrat M. Wien, danke ich für die bereitwillige Unterstützung mit den Mitteln des Instituts, Hrn. G. Hansen für eine Anzahl wertvoller Anregungen.

Jena, den 8. August 1928.

Literaturverzeichnis

1) A. Schrammen, Ann. d. Phys. 83. S. 1161. 1927.
2) R. W. Wood, Phil. Mag. (7) 2. S. 611. 1926.
3) G. Hansen, Gehrckes Handb. d. physik. Optik, Bd. 2. S. 186. 1926.
4) Chr. Füchtbauer und W. Hofmann, Ann. d. Phys. 43. S. 96. 1914.
5) H. Nagaoka, Y. Sugiura und T. Mishima, Jap. J. of Phys. 2 S. 121. 1923.
6) R. W. Wood, Phil. Mag. (6) 50. S. 761. 1925.
7) W. A. MacNair, Phys. Rev. 31. S. 986. 1928.

(Eingegangen 21. August 1928)

3. *Über die Fortpflanzungsgeschwindigkeit elektrischer Wellen an dünnen Drähten von verschiedenem Leitvermögen;*

von Ludwig Bergmann und Günter Holzlöhner

1. Einleitung und Problemstellung

In der vorliegenden Arbeit soll die Abhängigkeit der Fortpflanzungsgeschwindigkeit elektrischer Wellen vom Drahtradius und dem spezifschen Leitvermögen experimentell untersucht werden.

Das Problem der Fortpflanzung elektrischer Wellen längs Drähten ist schon von Hertz[1]) sowohl theoretisch wie experimentell behandelt worden. Aus der berechneten Frequenz des Oszillators und der an parallelen Drähten gemessenen Wellenlänge bestimmte Hertz die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Drahtwellen. Da in seiner Theorie der Draht als unendlich dünn angenommen wird, findet er die Fortpflanzungsgeschwindigkeit gleich der Lichtgeschwindigkeit erst mit Hilfe der ad hoc eingeführten Annahme, daß die Kraftlinien auf der Oberfläche des Drahtes senkrecht stehen sollen, was bei Drähten von großem spezifischen Widerstande und kleinem Drahtradius nicht genau erfüllt ist.

Es fehlt also in dieser Theorie überhaupt die Möglichkeit, eine etwaige Abhängigkeit der Fortpflanzungsgeschwindigkeit von der Drahtdicke und dem spezifischen Leitvermögen zu diskutieren. Auch Poincaré[2]), der die Hertzsche Behandlung des Problems durch Berücksichtigung der endlichen Drahtdicke verbesserte, hält noch an der Annahme fest, daß die Kraftlinien die Drahtoberfläche senkrecht durchsetzen. Erst Thomson[3]), der als Rückleitung des Stromes einen zum Draht koaxialen Zylinder annimmt, bestimmt die Fortpflanzung und

---

1) H. Hertz, Ges. Werke 2. S. 10ff. und 165ff.

2) H. Poincaré, Compt. rend. 180. S. 1046 u. 1229. 1892.

3) J. J. Thomson, Notes on recent Researches in Electricity and Magnetisme. Oxford 1893.

die Dämpfung der Welle aus einer transzendenten Gleichung in Abhängigkeit vom Drahtradius. Der Einfluß des Drahtmaterials ist zwar in der Theorie von Thomson grundsätzlich berücksichtigt, fällt aber schließlich durch Vernachlässigungen bei der Diskussion der transzendenten Gleichung in den Schlußformeln wieder heraus. Zu erwähnen sind ferner zwei theoretische Arbeiten, die die Theorie der Drahtwellen aus abgeleiteten Begriffen, wie Selbstinduktion, Kapazität usw. aufstellen. Da diese Begriffe von stationären oder langsam veränderlichen Strömen hergenommen sind, können die mit ihrer Hilfe aufgestellten Theorien dem Problem nur näherungsweise gerecht werden. Es sind dies die Arbeiten von Lord Rayleigh[1]) und P. Drude.[2]) In der letzteren wird sogar neben der Abhängigkeit der Fortpflanzungsgeschwindigkeit von der Drahtdicke und dem spezifischen Leitvermögen für das in der Praxis gebrauchte Paralleldrahtsystem noch die Abhängigkeit von dem Abstande der beiden Drähte berücksichtigt.

Die ersten exakten mathematischen Theorien auf Grund der Maxwellschen Gleichungen lieferten Sommerfeld[3]) und Mie.[4]) Diese berechnen die Abhängigkeit der Wellenlänge längs Drähten vom Drahtmaterial und von der Drahtdicke. Während Sommerfeld die Fortpflanzung elektrischer Wellen längs eines einzigen Drahtes behandelt, als Rückleitung des Stromes also lediglich den den Leiter umgebenden Isolator annimmt, untersucht Mie das Problem der Fortpflanzung an einem Paralleldrahtsystem, berücksichtigt also auch den Abstand der Drähte, so daß in seiner Theorie die Sommerfeldsche als Spezialfall, nämlich für unendlich weiten Abstand der letzteren, enthalten ist. Dann hat in neuester Zeit Mercier[5]) eine, allerdings für Untersuchungen an Drähten von gutem Leitvermögen zugeschnittene Theorie geliefert. Ebenfalls ausgehend von den Maxwellschen Gleichungen, kommt er hier durch eine Reihe vereinfachender Annahmen, die übrigens im Falle guter Leiter vollkommen erfüllt sind, zu einer Schlußformel für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit an zwei Parallel-

---

1) Lord Rayleigh, Phil. Mag. (5) **21.** S. 369. 1886.

2) P. Drude, Wied. Annal. **60.** S. 1. 1897.

3) A. Sommerfeld, Wied. Ann. **67.** S. 233. 1899.

4) G. Mie, Ann. d. Phys. (4) **2.** S. 201. 1900.

5) M. Mercier, Ann. de Phys. **20.** S. 5. 1923.

drähten, die bedeutend einfacher als die von Mie gegebene allgemeine Lösung ist.

Auf einem ganz anderen Wege gelangt A. Hund[1]) über abgeleitete Begriffe bis auf einen konstanten Faktor zu praktisch derselben Abhängigkeit der Fortpflanzungsgeschwindigkeit elektrischer Drahtwellen von dem Durchmesser, Abstand und spezifischen Widerstand der Drähte.

Auf experimentellem Gebiet ist schon kurze Zeit nach Hertz und weiter in der Folgezeit eine ganze Reihe von Arbeiten über die Ausbreitung elektrischer Wellen an Drähten erschienen, die jedoch fast alle, im Gegensatz zu dem im folgenden zu behandelnden Problem, gerade den Nachweis der Gleichheit der Fortpflanzungsgeschwindigkeit längs Drähten von gutem Leitvermögen und der Lichtgeschwindigkeit im Vakuum zur Bestätigung der elektromagnetischen Lichttheorie zum Ziele hatten. In einigen[2]) wird allerdings auch auf die Abhängigkeit von der Drahtdicke und der Leitfähigkeit aufmerksam gemacht. Die ungenügende Meßgenauigkeit und die zu geringe Energie der verwendeten gedämpften Oszillatoren gestatten es aber nicht, genauere Schlüsse zu ziehen.

Erst Mercier hat in der oben genannten Arbeit und einer vorhergehenden[3]) Messungen elektrischer Wellen an Kupferdrähten von 1—4 mm Durchmesser mit erheblich größerer Genauigkeit, als sie bis dahin möglich war, durchgeführt. Zur Messung benutzte er einen Röhrensender von der ungefähren Frequenz $7,5 \cdot 10^7$ Schwingungen pro Sek., der mit Hilfe verschiedener Zwischensender durch einen Röhrengenerator von 50 Schwingungen pro Sek. synchron gesteuert wurde. Die Frequenz ließ sich bei ihm auf $^1/_{100000}$ genau bestimmen. Da auch der Fehler der Wellenlängenmessung längs den Drähten gering ist, so erreicht Mercier dadurch die für die Messung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit an diesen Drähten von gutem Leitvermögen nötige Genauigkeit. Durch Rückschluß aus seinen Messungen auf die Fortpflanzungsgeschwindigkeit in Luft findet er diese um etwa $^1/_{2000}$ zu klein, d. h. die von ihm gemessenen Wellenlängen an den Kupferdrähten sind um einen konstanten Betrag, nämlich $^1/_{2000}$ der benutzten Wellenlänge, größer als es die Theorie verlangt. In dem Schlußwort seiner Arbeit bezweifelt Mercier selbst das tatsächliche Vorhandensein dieser Abweichung und führt sie auf Deformationen oder Oxydationen der Drahtoberfläche zurück.

---

[1]) A. Hund, Scientif. papers of the Bureau of Stand. Nr. 491. 1924.

[2]) St. John, Phil. Mag. 38. S. 425. 1894; C. G. Barkla, Phil. Mag. 1. S. 652. 1901.

[3]) M. Mercier, Ann. de Phys. 19. S. 248. 1923.

Für ferromagnetisches Material hat Laville[1]) die Differenzen der Fortpflanzungsgeschwindigkeiten im Vakuum und an Eisendrähten direkt gemessen und sie zur Berechnung der Permeabilität bei den benutzten Frequenzen verwendet.

Es besteht also für das Problem der elektrischen Wellen längs Drähten eine sorgfältig ausgearbeitete Theorie. Es liegen dagegen keine experimentellen Arbeiten vor, die systematisch den Einfluß des Drahtmaterials und des Drahtradius untersucht hätten, die also einer eingehenden Prüfung der Sommerfeld-Mie-Mercierschen Theorie dienen könnten.

Es wurden daher derartige Messungen an einer Reihe unmagnetischer dünner Drähte von verschiedenem Radius und Leitvermögen durchgeführt.

2. Die Theorie

Für die nachfolgenden Messungen kommt in der Hauptsache die Miesche Theorie, die den praktisch wichtigen Fall des Lecherschen Paralleldrahtsystems behandelt, in Betracht. Es wird aber auch gezeigt werden, daß für Drähte von großer Leitfähigkeit die Miesche Lösung in die Merciersche übergeht und so für diesen Fall mit ihr identisch wird.

Das von Mie behandelte Problem ist theoretisch schon recht kompliziert, da es nicht wie in dem von Sommerfeld behandelten Falle Zylindersymmetrie besitzt. Mie geht wie Sommerfeld direkt von den Maxwellschen Gleichungen aus. Der gegebene Ansatz besteht mathematisch in der Einführung eines solchen Systems von Bipolarkoordinaten, daß die beiden Drahtumfänge zu den Koordinatenkreisen gehören. Die Wellengleichung

$$\varDelta u + k^2 u = 0$$

läßt sich nun aber in Bipolarkoordinaten nicht so separieren, daß man die Integrale aus Produkten von Partikularlösungen je

---

1) G. Laville, Compt. rend. **176**. S. 986. 1923.

einer Koordinate aufbauen könnte. Mie geht deshalb nachträglich wieder auf gewöhnliche Polarkoordinaten über. Es gelingt ihm, eine transzendente Gleichung aufzustellen, die Besselsche Funktionen enthält, aus der sich Fortpflanzungsgeschwindigkeit und Dämpfung ergeben. Die Endgleichung, zu der Mie nach verschiedenen vereinfachenden Annahmen, die für die weiter unten untersuchten Fälle zutreffen, gelangt, lautet:

$$(1) \qquad \left(\frac{2\pi}{\lambda} - i\varkappa\right)^2 = \frac{k_a^2}{\ln\frac{2a}{\varrho}}\left(\ln\frac{2a}{\varrho} - \frac{\mu_i}{\mu_a}\cdot\frac{J_0(k_i\cdot\varrho)}{k_i\cdot\varrho\cdot J_0'(k_i\cdot\varrho)}\right).$$

Es bedeutet hierin

$$(2) \qquad k_a^2 = \left(\frac{2\pi\cdot n}{c}\right)^2\cdot\varepsilon\cdot\mu$$

$$(3) \qquad k_i^2 = -8\pi^2\cdot i\cdot n\cdot\mu_i\cdot\sigma\,,$$

$\varkappa$ ist der Dämpfungskoeffizient, J_0 ist die Besselsche Funktion erster Art und nullter Ordnung, J_0' ihre Ableitung, λ_0 die Wellenlänge in Luft, λ die an Drähten, n die Frequenz der Schwingung, σ die spezifische Leitfähigkeit und ϱ der Radius des Drahtes. Ferner bedeutet c die Lichtgeschwindigkeit und $2a$ der Abstand der Drähte. Die Dielektrizitätskonstante ε des umgebenden Mediums und die Permeabilitäten μ_i und μ_a im Innen- und Außenraume der Drähte werden gleich 1 gesetzt, da es sich um in Luft gespannte nichtferromagnetische Drähte handelt.

Aus (2) wird also

$$k_a^2 = \left(\frac{2\pi\cdot n}{c}\right)^2 = \left(\frac{2\pi}{\lambda_0}\right)^2.$$

Aus (3)

$$k_i^2 = 4\pi^2\cdot(-2i)\cdot n\cdot\sigma\,.$$

Durch Auflösen von Gleichung (1) nach Einsetzen des Wertes für k_a^2 erhält man

$$\frac{2\pi}{\lambda} - i\varkappa = \frac{2\pi}{\lambda_0}\cdot\sqrt{1 - \frac{J_0(x)}{x\cdot J_0'(x)\cdot\ln\frac{2a}{\varrho}}}\,.$$

Trennt man Imaginär- und Realteil und entwickelt man die Wurzel in eine Binominalreihe, so ergibt sich, falls man nur den Realteil $\mathfrak{Re}$ berücksichtigt,

$$(4)\quad \left\{\begin{aligned} \lambda = \lambda_0 \cdot \Re\Bigg[1 - \frac{1}{2} \cdot \frac{J_0(x)}{x \cdot J_0'(x) \cdot \ln\frac{2a}{\varrho}} + \frac{3}{8} \\ \cdot \left(\frac{J_0(x)}{x \cdot J_0'(x) \cdot \ln\frac{2a}{\varrho}}\right)^2 - \cdots\Bigg] \cdot \end{aligned}\right.$$

Hierin ist

$$x = k_i \cdot \varrho = \pm\, 2\pi \cdot \varrho \cdot (1 - i) \cdot \sqrt{n \cdot \sigma}\,.$$

Je größer also die Frequenz der Schwingung, der Radius und die Leitfähigkeit des Drahtes sind, um so größer sind die x-Werte und mit um so größerer Genauigkeit kann man in der Formel (4) das quadratische und die folgenden Glieder vernachlässigen. Für die von Mercier untersuchten Kupferdrähte sind diese Glieder jedenfalls verschwindend klein gegen die vorhergehenden. Für diese großen x-Werte lassen sich ferner die bekannten semikonvergenten Entwickelungen der Zylinderfunktionen in Anwendung bringen. Wir wählen zu dem Zwecke das Vorzeichen von

$$k_i = \sqrt{-8\pi^2 \cdot i \cdot n \cdot \sigma}$$

so, daß der imaginäre Teil positiv ist. Dann kann man in den semikonvergenten Entwicklungen $e^{i \cdot x}$ gegen e^{-ix} fortlassen.

Man gelangt dann nach einigen Vereinfachungen zu dem Ausdruck

$$\frac{J_0(x)}{x \cdot J_0'(x)} = \frac{1}{x^2}\left(i \cdot x + \frac{3i - 1}{8}\right)$$

worin also x negativ ist. Für große x-Werte, d. h. den von Mercier untersuchten Fall, ist wieder in diesem Ausdruck gegen das erste reelle Glied das zweite reelle zu vernachlässigen, so daß man erhält

$$\Re\left(\frac{J_0(x)}{x \cdot J_0'(x)}\right) = \frac{1}{2\varrho \cdot 2\pi \cdot \sqrt{n \cdot \sigma}}\,.$$

Gleichung (4) lautet dann für große x-Werte:

$$(5)\qquad \lambda = \lambda_0\left(1 - \frac{1}{2d \cdot 2\pi \cdot \sqrt{n \cdot \sigma} \cdot \ln\frac{2D}{d}}\right),$$

wenn man

$$2a = \varrho \quad \text{und} \quad 2\varrho = d$$

setzt. Das ist aber tatsächlich die Formel von Mercier. Für ferromagnetisches Material tritt unter der Wurzel im Nenner des zweiten Gliedes noch der von uns gleich 1 gesetzte Faktor μ auf.

Zur leichteren Diskussion der Gleichung schreiben wir diese wieder in etwas anderer Form:

$$\frac{\lambda_0 - \lambda}{\lambda_0} = \frac{1}{4\pi \cdot d \cdot \sqrt{\frac{c}{\lambda_0} \cdot \sigma} \cdot \ln \frac{2D}{d}}$$

oder, da für die Messung nicht die relative, sondern die absolute Wellenlängendifferenz in Frage kommt:

$$\lambda_0 - \lambda = \frac{\lambda_0^{3/2}}{4\pi \cdot d \cdot \sqrt{c \cdot \sigma} \cdot \ln \frac{2D}{d}}. \tag{6}$$

Multipliziert man diesen Ausdruck mit der Schwingungszahl n, so erhält man eine Gleichung für die Differenzen der Fortpflanzungsgeschwindigkeiten. Bei Betrachtung der Abhängigkeit der Wellenlängendifferenz von der Leitfähigkeit fällt zunächst auf, daß für $\sigma = \infty$ der ganze Ausdruck gleich 0, d. h. die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Drahtwellen gleich der Lichtgeschwindigkeit wird. Das ist eine Forderung, die ja schon Hertz ausgesprochen hat. Bei Drähten von endlichem Leitvermögen ist die Fortpflanzungsgeschwindigkeit umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus σ. Ferner ergibt sich, daß die Fortpflanzungsgeschwindigkeit in der Hauptsache umgekehrt proportional dem Durchmesser ist. Der Faktor $\ln \frac{2D}{d}$ wird nämlich im allgemeinen nicht sehr viel zur Wellenlängenänderung beitragen. Am stärksten ist bei sonst gleichen Daten des Drahtes die Abhängigkeit von der Frequenz. Man findet in der Formel die Abhängigkeit der Wellenlängendifferenz als proportional $\lambda_0^{3/2}$.

Mercier kommt zu der obigen Formel, ausgehend von den Maxwellschen Gleichungen, auf einem ganz anderen Wege durch eine Reihe aufeinanderfolgender Vereinfachungen. Nach der angegebenen Formel lassen sich für einen Teil der hier untersuchten Drähte, nämlich für die von geringem spezifischen Widerstande und großem Durchmesser, die Wellenlängendifferenzen sehr bequem errechnen. Die numerische Ausrechnung lehrt nämlich, daß für diese Drähte die Merciersche

Formel Resultate liefert, die von den nach Mie errechneten um geringe, weit innerhalb der im folgenden erreichten Meßgenauigkeit liegenden Beträge abweichen.

3. Apparatur und Vorversuche

Die folgenden Messungen wurden mit zwei verschiedenen Wellenlängen von etwa 400 und 172 cm, d. h. also Frequenzen von etwa $7{,}5 \cdot 10^7$ und $17{,}44 \cdot 10^7$ Schwingungen pro Sek., an Drähten aus Kupfer, Messing, Aluminium, Neusilber, Manganin und Konstantan, die von 0,04 bis 0,3 mm Durchmesser variiert wurden, ausgeführt. Die an diesen Drähten gefundenen Wellenlängen wurden mit den an Kupferdrähten von 1,5 mm Dicke gemessenen verglichen. Es war daher praktisch, die Wellenlängenbestimmung an zwei Lechersystemen auszuführen, die gleichzeitig von demselben Sender erregt wurden und von denen das eine die dicken Kupferdrähte (System I), das andere (System II) die dünnen Drähte trug.

An die Sender waren zwei Hauptanforderungen zu stellen. Erstens mußten sie nur geringe Abhängigkeit der Wellenlänge von der Heizstromstärke zeigen, also auch bei geringem Absinken der Spannung der Heizbatterien in ihrer Wellenlänge auf mindestens $^1/_4$ Promille, d. h. bei der 4 m-Welle auf etwa 1 mm, bei der Welle von 172 cm auf etwa 0,4 mm, konstant bleiben. Zweitens war eine genügende Schwingungsenergie nötig, damit sich an Drähten von hohem spezifischen Widerstand und kleinem Drahtradius noch stehende Wellen ausbildeten.

Für die Wellenlänge von 172 cm erfüllte diese Forderung am besten der von L. Bergmann[1]) angegebene Röhrensender in der Ecclesschen sogenannten Gegentaktschaltung. Das Schaltschema zeigt die Fig. 1. Als Röhren wurden solche der Type T. M. C. der Firma Compagnie des Lampes in Paris verwandt. *W* ist ein hochohmiger Widerstand, über den die Gitter zur Kathode abgeleitet sind. J_a und J_h sind Meßinstrumente, die den Anoden- und Heizstrom anzeigen. Für die Konstanz der Wellenlänge stellte es sich als günstig heraus, die Röhren nicht zu sehr zu belasten; es wurde daher mit der Heizstromstärke nicht über 2,5 Amp. hinausgegangen. Die Anodenspannung E_a von 500 Volt lieferte ein aus der Institutsbatterie

---

1) L. Bergmann, Ann. d. Phys. 82. S. 504. 1927.

von 110 Volt betriebener Einankerumformer. Bei dieser Heizstromstärke und Anodenspannung betrug der Gesamtanodenstrom 90—100 Milliamp. Die nötige Heizspannung von 8 Volt wurde den hintereinander geschalteten Heizfäden aus einer aus zwei parallelen Gruppen von je 10 Volt bestehenden Akkumulatorenbatterie (Kapazität 100 Amp.-Stdn.) über einen Regulierwiderstand und zwei Drosselspulen zugeführt. Die Heizstromstärke blieb bei dieser großen Batterie während vieler Stunden die gleiche.

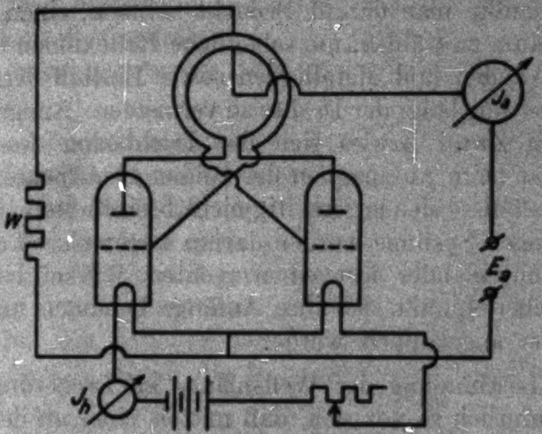


Fig. 1

Der Sender für die 4 m-Welle ist in seinem Aufbau vollkommen gleichartig mit dem oben beschriebenen. Er besteht aus zwei Röhren der Type Telefunken R. S. 5 in Gegentaktschaltung. Den Schwingungskreis bilden wieder die hintereinander geschalteten Röhrenkapazitäten und einige Drahtwindungen als Selbstinduktion. Die Gitterableitung, die über einen hochohmigen Widerstand zur Kathode führt, und die Anodenstromzuleitung sind wieder in Knoten der Wechselspannung angebracht, so daß dadurch ein Mitschwingen der Zuleitungen und jede Störung des Schwingungszustandes verhindert wurden. Derselbe Einankerumformer lieferte für diesen Sender die nötige Spannung von 600 bis 650 Volt. Den hintereinander geschalteten Heizfäden, durch die ein Strom von 2,8 Amp. ging, wurde die nötige Spannung von etwa 20 Volt aus einer Akkumulatorenbatterie (Kapazität 50 Amp.-Stdn.) über einen Regulierwiderstand und einen für die gebrauchte Stromstärke passend aus

Eisen—Wasserstoff-Widerständen zusammengesetzten Strombegrenzer zugeführt. Durch diesen Eisenwiderstand wurde erreicht, daß auch bei geringem Absinken der Spannung der Heizbatterien die Spannung an den Fäden einigermaßen konstant blieb. Um gute Konstanz der Wellenlänge zu erreichen, wurden beide Sender immer schon ungefähr 1 Stde. vor Beginn jeder Messung in Betrieb gesetzt.

Bei der Aufstellung der beiden Lechersysteme zur Bestimmung der Wellenlänge an den dünnen und den dicken Drähten mußte man darauf Bedacht nehmen, einen möglichst großen Raum zu wählen, um schädliche Reflexionen der Wellen an den Wänden und Metallteilen sowie Einfluß derselben auf die Ausbreitung längs der Drähte zu vermeiden. Am geeignetsten für diesen Zweck erwies sich der Dachboden des Instituts. Weiter war beim Ausspannen der beiden Drahtpaare darauf zu achten, daß diese sich gegenseitig nicht beeinflußten. Die beiden je 7 m langen Systeme wurden darum wagerecht so aufgestellt, daß sie miteinander fast einen rechten Winkel bildeten, an dessen Scheitelpunkt sich ihre Anfänge befanden und an dem der Sender angekoppelt wurde.

Die Bestimmung der Wellenlänge an Lecherdrähten geht nun bekanntlich so vor sich, daß mittels einer an den Drähten schleifenden Brücke rechtwinklige Drahtkreise, deren Längsseite jedesmal gleich der halben Wellenlänge ist, abgegriffen und zur Resonanz gebracht werden. Da nun schon jede Bewegung während der Messung in der Nähe der Systeme den Resonanzvorgang stört und falsche Resultate ergeben würde, ist es erforderlich, die Schleifvorrichtung aus einer Entfernung von einigen Metern vom System zu bedienen. Die Brücke wurde deshalb auf einen Wagen montiert, der mittels starker über Rollen laufender Schnüre auf einer unterhalb jedes Systems angebrachten hölzernen Laufbahn durch Drehen einer Holzscheibe vom Beobachtungstisch aus bewegt werden konnte. Seitlich an den Laufbahnen waren Maßstäbe angebracht, die eine genaue Bestimmung der Stellung der Brücke in jedem Punkte ermöglichten. Da sich die Lage des Resonanzpunktes bei den dünnen Drähten erst durch Aufnahme einer oft breiten Resonanzkurve ermitteln läßt, wurde an dem aus diesen Drähten bestehenden System (System II) eine optische Ablesevorrichtung angebracht, die es gestattete, von dem festen Beobachtungsplatz aus die jeweilige Stellung des Wagens mittels eines Fernrohres abzulesen.

Schwierigkeiten machte es zunächst, einen guten Kontakt der Brücke mit den dünnen Drähten zu erzielen, ohne diese bei dem Schleifen zu beschädigen. Den günstigsten Kontakt ergaben schließlich zwei 10 cm lange, 2,5 cm breite und 1,5 mm dicke Streifen Flachmessing (a_1, a_2 in Fig. 2), von denen der eine (a_1) mit dem Wagen *W* verbunden war und mit seiner schmalen Kante an den Drähten entlang schleifte, während der andere (a_2) von oben durch sein eigenes Gewicht in einer Führung aus dünnen Messingdrähten *b*, die auf dem ersteren aufgelötet waren, auf die Drähte drückte (Fig. 2).

Die aufeinander stoßenden Schmalkanten beider Messingstreifen waren vollkommen eben geschliffen, um auch mit den Drähten von 0,04 mm Durchmesser noch guten Kontakt herzustellen. Gleichzeitig wurde durch diese Anordnung eine Plattenbrücke gebildet, wie sie sich für das Arbeiten am Lechersystem als sehr günstig durch die fast vollständige Reflexion der elektrischen Wellen erwiesen hat, so daß der jeweils hinter der Brücke liegende Teil des Lechersystems nicht störend auf die Ausbildung stehender Wellen vor der Brücke einwirken kann.

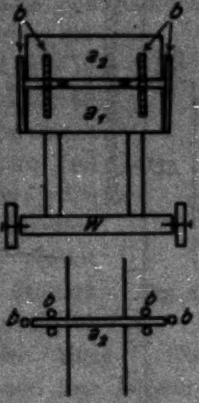


Fig. 2

Als günstigster Abstand der Lecherdrähte voneinander ergab sich ein Abstand von 4 cm, da bei weiterem Abstand der Einfluß der Umgebung sich störend bemerkbar macht, bei engerem Abstand dagegen die Resonanzkurven mehr verflachen, wie schon die Theorie von P. Drude lehrt. Auch Formel (6) zeigt, daß für geringer werdenden Abstand der Drähte die Wellenlängenänderung an den Drähten und damit also die Dämpfung größer wird. Die 1,5 mm dicken Kupferdrähte auf dem System I waren straff gespannt, so daß sie ohne jegliche Stütze keinen Durchhang zeigten, an beiden Enden zwischen Pertinaxstreifen eingeklemmt und außerdem noch mit Rohrklemmen verschraubt. Die dünnen Drähte auf System II waren an beiden Enden zwischen eben geschliffenen kleinen Messingplättchen eingeklemmt und ebenfalls so straff gespannt, daß sie keinen Durchhang zeigten, aber auch in ihrem Durchmesser noch unverändert blieben, wie jedesmal durch eine Dickenmessung festgestellt wurde.

Die Resonanzkurven wurden mit Hilfe eines Detektors und eines Zeigergalvanometers von $3 \cdot 10^{-7}$ Amp. Empfindlichkeit aufgenommen. Ein vorhandenes Thermokreuz erwies sich als Indikator für die vorliegenden Untersuchungen als zu unempfindlich.

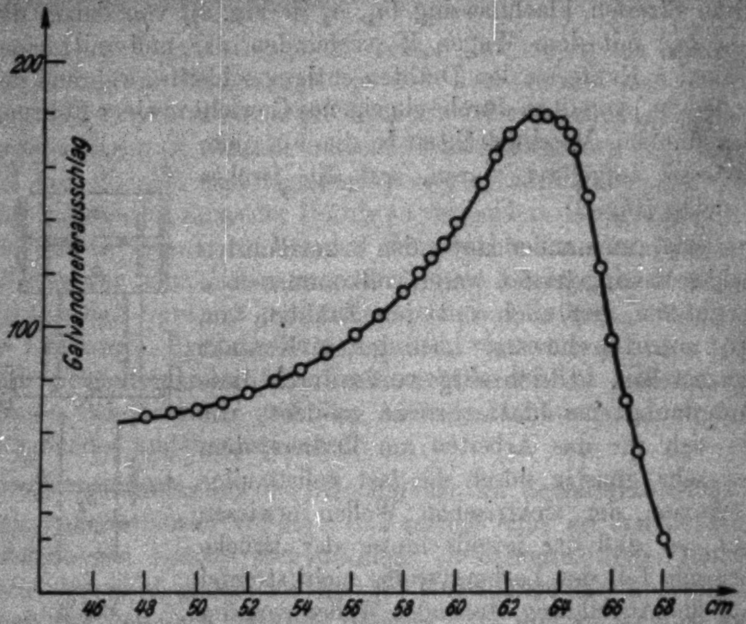


Fig. 3

Am weitaus schwierigsten gestaltete sich die Ankoppelung des aperiodischen Detektorkreises an das System, da etwaige Nullausschläge des Galvanometers durch direkte Einwirkung des Senders auf den Detektormeßkreis, die Galvanometerzuleitungen usw. starke Unsymmetrien der Resonanzkurven zur Folge haben, wie sie systematisch Giebe und Alberti[1]) untersuchten.

Fig. 3 zeigt eine derartige typische, bei den Vorversuchen aufgenommene unsymmetrische Resonanzkurve. Als Abszissen sind die Brückenstellungen, als Ordinaten die zugehörigen Galvanometerausschläge aufgetragen.

---

[1]) E. Giebe u. E. Alberti, Jahrb. f. Hochfrequenztechn. 16. S. 232. 1920.

Um die für die Messungen geeignetste Methode herauszufinden, wurden alle an Lecherdrähten bisher angewandten Arten der Wellenlängenmessung durchprobiert.

Die Methode, bei der der Detektor in Serie mit einem Kondensator in der Brücke liegt, kam von vornherein nicht in Frage, da durch Mitführen und dauerndes Verlagern der Galvanometerlitze eine stete unkontrollierbare Störungsquelle gegeben ist. Ferner war es nicht ratsam, die schon ohnehin große Dämpfung des Drahtsystems durch Hinzufügung des Indikatorwiderstandes noch zu erhöhen, weshalb sich alle Schaltungen mit dem Indikator direkt im Schwingungskreise der Lecherdrähte als ungeeignet erwiesen. Selbst die in Fig. 4 angegebene Schaltung, bei der der Detektor an dem dem Sender zugewandten Ende des Systems durch einen Kondensator überbrückt ist, so daß nur ein Teil des Schwingungsstromes über den Detektor geht, lieferte nicht die gewünschten spitzen Resonanzkurven. Auch die Holbornsche[1]) Minimumsmethode verbot sich wegen der großen Dämpfung bei den dünnen Drähten. Es blieb also im wesentlichen die induktive und kapazitive Ankoppelung des Indikators übrig. Die erstere, bei der der Detektor mit zwei kleinen den Lecherdrähten parallelen Antennen in einem Schwingungsbauch angekoppelt wurde, zeigte den Nachteil, daß die Antennen schon durch die direkte Strahlung des Senders Energie aufnahmen und so die Resonanzkurven verzerrten, und daß man für die an verschiedenen Drähten verschiedenen Lagen der Spannungsbäuche den Indikator auch jedesmal verlegen mußte. Die endgültige Ankoppelung des Detektorkreises war eine induktive, wie sie Fig. 5 zeigt. Unmittelbar vor den Einklemmplatten *P* ragte das Lechersystem mit einem Drahtbügel in die Metallkammer *B*, in deren Innerem der aperiodische Detektorkreis *K* an ihn angekoppelt war. Der im Detektor erzeugte Gleichstrom wurde über zwei kleine Drosselspulen D_1 und D_2 von 3 cm Länge und etwa 1 cm Durchmesser, eine verdrillte Litze und einen veränderlichen Vorschaltwiderstand dem Galvanometer zugeführt. Die Drosseln versperrten den

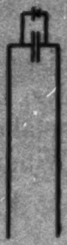


Fig. 4

---

[1]) L. Holborn, Ztschr. f. Phys. 6. S. 328. 1921.

von der Litze aufgenommenen hochfrequenten Schwingungen den Weg zum Detektor. Die Metallkammer schützte den Meßkreis vor direkter Beeinflussung durch den Sender. Hierdurch und durch besonders sorgfältiges Verlegen der Galvanometerlitze wurde besonders bei entfernterer Aufstellung des Senders vom Anfang der Systeme der Nullausschlag zum Verschwinden gebracht. Einhüllung der Litze in Metallschläuche hatte keinen Erfolg, da diese selbst mitschwangen und auch auf das Lechersystem kapazitiv einwirkten. Um bei entfernterer Aufstellung des Senders von den Systemen diese noch kräftig genug zu erregen, wurde die im Anfang des Lechersystems liegende Drahtschleife *L* (Fig. 5) in ungefähr 4 cm Länge senkrecht aufgebogen, so daß sie der Windungsebene der Senderspule annähernd parallel stand und dadurch eine feste Ankoppelung trotz großer Entfernung erreicht wurde. Durch einen Vorschaltwiderstand vor dem Galvanometer konnte dessen Empfindlichkeit beliebig geändert werden.

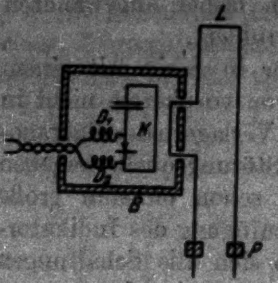


Fig. 5

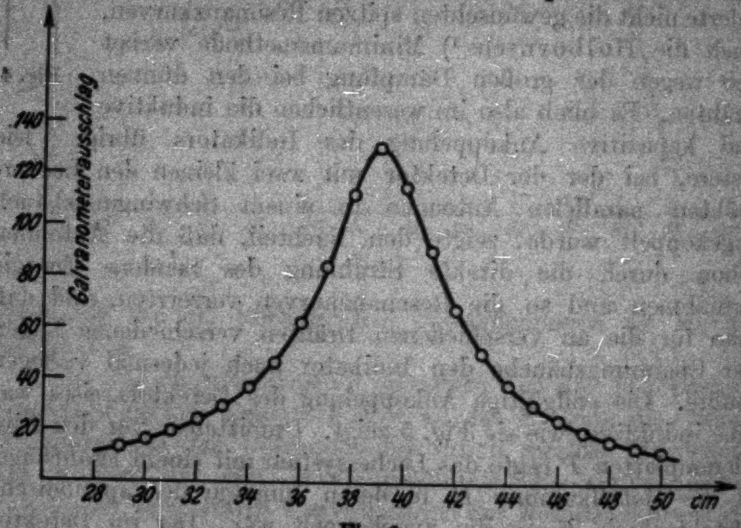


Fig. 6

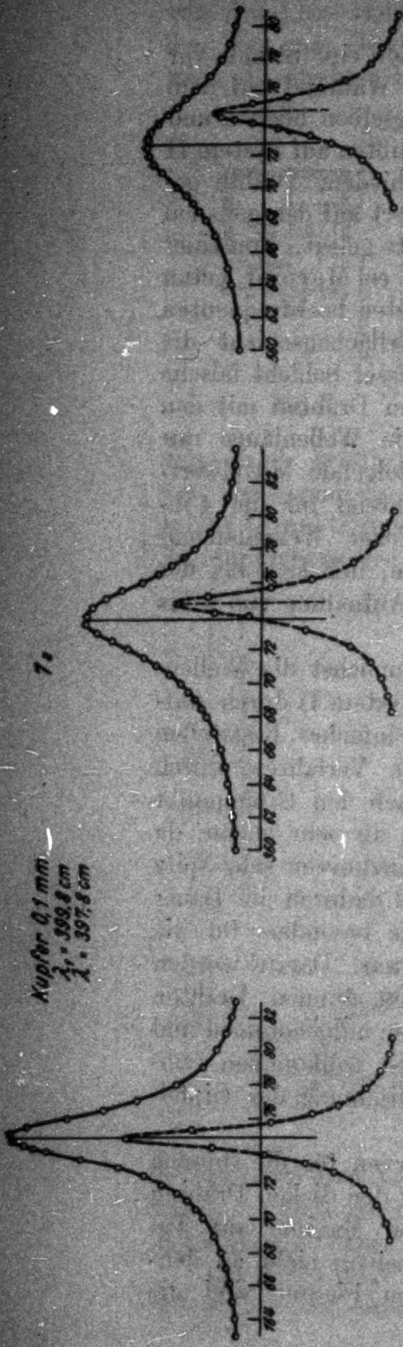
Die Fig. 6 zeigt eine der auf diese Weise erhaltenen, trotz erheblicher Dämpfung symmetrischen Resonanzkurven.

4. Gang der Messung

Wie oben gesagt, wurde der Sender schon eine Stunde vor Beginn jeder Messung in Betrieb gesetzt. Während auf dem System I die Drähte für alle Messungen dieselben blieben und nur von Zeit zu Zeit nachgezogen wurden, mußten auf System II nacheinander für jede Messung also verschiedene Drähte gespannt werden. Dabei wurde besonderer Wert auf den genauen Abstand und peinliche Sauberkeit der Drähte gelegt. Von einer Reinigung mittels feinem Sandpapier, wie es Mercier getan hat, wurde abgesehen, da ja bei den benutzten hochfrequenten Schwingungen nur eine sehr dünne Oberflächenschicht die Strombahn darstellt und jede Verletzung dieser Schicht falsche Resultate zeitigen könnte. Auf den dünnen Drähten mit den sehr flachen Resonanzkurven läßt sich die Wellenlänge nur durch viele Einzelmessungen und darauf folgende Mittelwertbildung genügend genau bestimmen. Während für die 4 m-Welle auf jedem System nur 8 Maxima zur Wellenlängenbestimmung aufgenommen werden konnten, ließ sich bei der kürzeren Welle die Meßgenauigkeit durch Aufnahme von 6 bis 7 Maximis erhöhen.

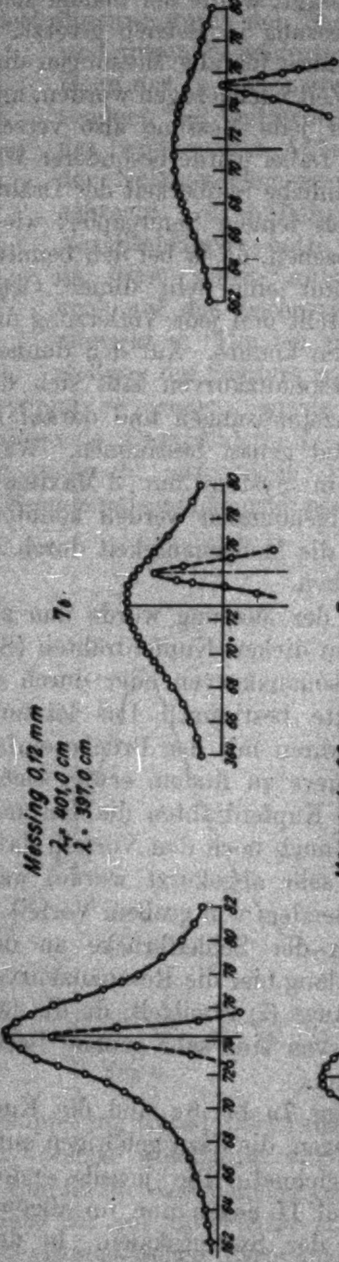
Zu Beginn der Messung wurde nun zunächst die Wellenlänge (λ_1) an den dicken Kupferdrähten (System I) durch Aufnahme von Resonanzkurven oder durch einfaches Feststellen der Gipfelpunkte bestimmt. Das letztere Verfahren, durch Hin- und Herfahren mit der Brücke einfach den Gipfelpunkt der Resonanzkurve zu finden, erwies sich als sehr genau, da bei den dicken Kupferdrähten die Resonanzkurven sehr spitz sind. Es hatte auch noch den Vorteil, daß dadurch die Dauer einer Messung sehr abgekürzt wurde, was besonders für die Konstanz des Senders von großem Vorteil war. Darauf wurden durch Bewegen der Schleifbrücke an den dünnen Drähten (System II) entlang hier die Resonanzkurven aufgenommen und so die Wellenlänge (λ) ermittelt, da die fast vollkommen symmetrischen Kurven eine sehr genaue Bestimmung der Gipfelpunkte gestatten.

In den Figg. 7a bis 8c sind die Kurven für die dünnen Drähte ausgezogen, die dazu gehörigen auf den dicken Drähten gestrichelt gezeichnet. Die jeweils ersten Maxima auf den Systemen I und II liegen nun im allgemeinen nicht an denselben Stellen der Systemskalen. In den Figuren sind die



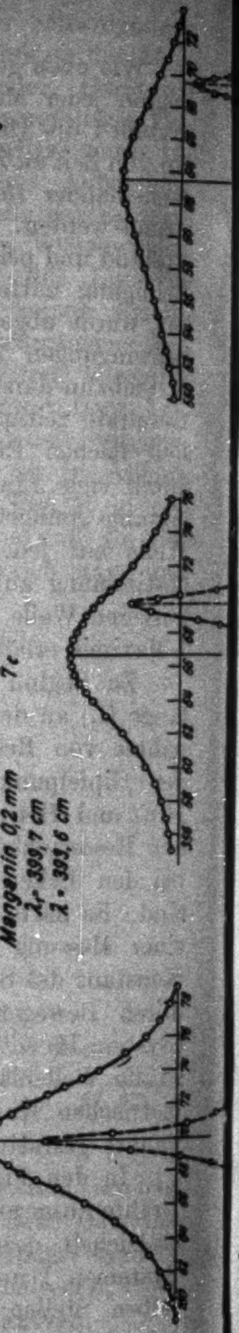
7a

Kupfer 0,1 mm
$\lambda_r = 399,8$ cm
$\lambda = 397,8$ cm



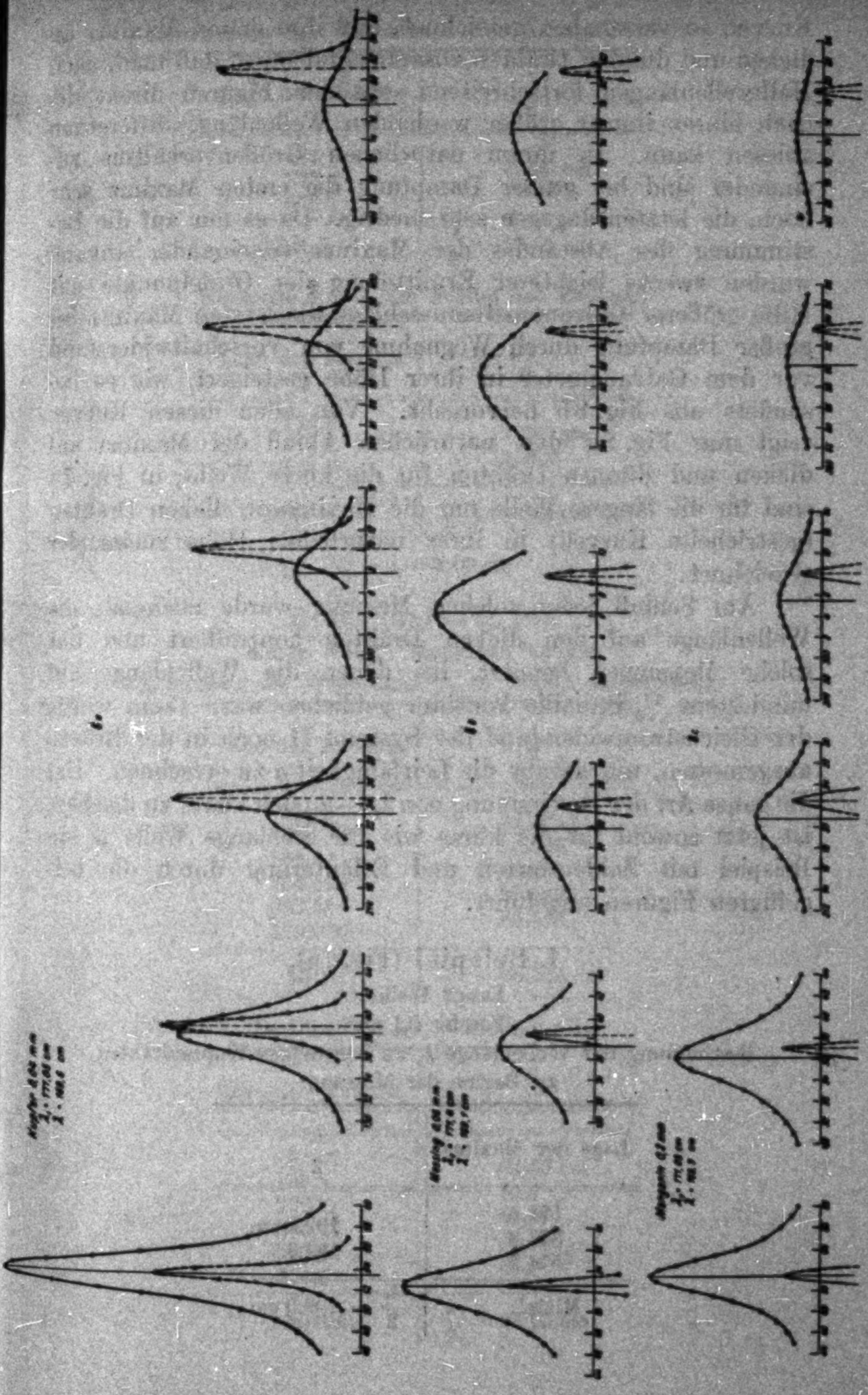
7b

Messing 0,12 mm
$\lambda_r = 401,0$ cm
$\lambda = 397,0$ cm



7c

Manganin 0,2 mm
$\lambda_r = 399,7$ cm
$\lambda = 393,6$ cm


1.
2.
3.

Kurven so verschoben gezeichnet, daß ihre ersten Maxima an dicken und dünnen Drähten zusammenfallen, so daß man, nach Halbwellenlängen fortschreitend, aus den Figuren direkt die nach hinten immer größer werdenden Wellenlängendifferenzen ablesen kann. In ihrem natürlichen Größenverhältnis zueinander sind bei großer Dämpfung die ersten Maxima sehr hoch, die letzten dagegen sehr niedrig. Da es nur auf die Bestimmung des Abstandes der Maxima voneinander ankam, wurden zwecks leichterer Ermittelung der Gipfelpunkte mit Hilfe größerer Galvanometerausschläge die letzten Maxima bei großer Dämpfung durch Wegnahme von Vorschaltwiderstand vor dem Galvanometer in ihrer Höhe gesteigert, wie es besonders aus Fig. 8b hervorgeht. Von allen diesen Kurven zeigt nur Fig. 8a den natürlichen Abfall der Maxima auf dicken und dünnen Drähten für die kurze Welle; in Fig. 7a sind für die längere Welle nur die Maxima an dicken Drähten (gestrichelte Kurven) in ihrer natürlichen Höhe zueinander gezeichnet.

Am Schluß jeder solchen Messung wurde nochmals die Wellenlänge auf den dicken Drähten kontrolliert und nur solche Messungen benutzt, bei denen die Wellenlänge auf mindestens $1/4$ Promille konstant geblieben war. Dann wurde der Gleichstromwiderstand des Systems II noch in der Brücke ausgemessen, um daraus die Leitfähigkeit σ zu errechnen. Um die ganze Art der Bestimmung von $\lambda_1 - \lambda$ noch klarer zu machen, ist jetzt sowohl für die kurze wie für die lange Welle je ein Beispiel mit Zahlenwerten und Erläuterung durch die beigefügten Figuren angeführt.

1. Beispiel (Fig. 7a).

Lange Welle

Kupfer 0,1 mm

Bestimmung der Wellenlänge λ_1 an den dicken Kupferdrähten zu Beginn der Messung:

Lage der Maxima	$\frac{\lambda_1}{2}$
174,9 374,8 574,7	199,9 cm 199,9
Mittel:	$\frac{\lambda_1}{2} = 199{,}9$ cm

Bestimmung der Wellenlänge λ an dünnen Drähten:

Lage der Maxima	$\frac{\lambda}{2}$
174,9 373,8 572,7	198,9 cm 198,9
Mittel:	$\frac{\lambda}{2} = 198{,}9$ cm

Kontrolle von λ_1 am Schluß der Messung:

Lage der Maxima	$\frac{\lambda_1}{2}$
174,9 374,8 574,7	199,9 cm 199,9
Mittel:	$\frac{\lambda_1}{2} = 199{,}9$ cm

Also

$$\lambda_1 - \lambda = 2{,}00 \text{ cm}$$

2. Beispiel (Fig. 8c).

Kurze Welle. Manganin 0,2 mm

Bestimmung der Wellenlänge λ_1 zu Beginn der Messung:

Lage der Maxima	$\frac{\lambda_1}{2}$
51,45 136,975 222,5 308,025 393,55 479,075	85,525 cm 85,525 85,525 85,525 85,525
Mittel:	$\frac{\lambda_1}{2} = 85{,}525$ cm

Bestimmung der Wellenlänge λ:

Lage der Maxima	$\frac{\lambda}{2}$
51,45 136,1 220,8 305,45 390,1 474,7	84,65 cm 84,7 84,65 84,65 84,6
Mittel:	$\frac{\lambda}{2} = 84{,}65$ cm

Kontrolle von λ_1 am Schluß der Messung:

Lage der Maxima	$\frac{\lambda_1}{2}$
51,5	
137,0	85,50 cm
222,55	85,55
308,075	85,525
393,525	85,55
479,125	85,50
Mittel:	$\frac{\lambda_1}{2} = 85{,}525$ cm

Also

$$\lambda_1 - \lambda = 1{,}75 \text{ cm}$$

Um jeden Fehler, der durch eine, wenn auch nur geringe Ungleichheit der Skalen beider Systeme hereinkommen könnte, zu vermeiden, wurde die Bestimmung von λ_1 zu Beginn und Schluß jeder Messung vielfach auch auf System II ausgeführt, d. h. es wurden nach Messung von λ auf System II die dünnen Drähte entfernt und durch Kupferdrähte von 1,5 mm Durchmesser ersetzt. Die Skalen zeigten allerdings keine bemerkenswerten Ungleichheiten, aber es stellte sich als sehr schwer heraus, für die beiden Systeme gleichzeitig die günstigsten Koppelungsbedingungen zu erhalten.

Während die Halbwellen an den dicken Kupferdrähten auf Bruchteile von Millimetern genau untereinander übereinstimmten, zeigten die an dünnen Drähten bisweilen geringfügige Unterschiede, die im allgemeinen aber nicht über 1 mm hinausgingen. Diese Ungenauigkeit wird besonders bei der kurzen Welle durch die große Anzahl der Halbwellen und darauffolgende Mittelwertbildung aufgehoben.

Die Wellenlänge λ_1 an dicken Drähten ließ sich bei der kurzen Welle mit einer Genauigkeit von etwa 0,2 mm, bei der langen Welle von etwa 0,5 mm bestimmen. Die Messung von λ ist natürlich infolge der Dämpfung ungenauer, ließ sich aber auch mit einer Genauigkeit von 0,5 mm für die kurze Welle bei geringen spezifischem Widerstande und großen Drahtradius bis über 1,5 mm bei den untersuchten Drähten vom höchsten spezifischem Widerstande, kleinem Drahtradius und langer Welle durchführen.

Größer sind dagegen die Fehler, die infolge mechanischer oder chemischer Änderung der Leiteroberfläche entstehen können.

5. Resultate

Gemessen sind also die Differenzen $\lambda_1 - \lambda$.

Nach Gleichung (4) erhält man zur Berechnung dieser Werte Gleichungen von der Form

$$\begin{array}{l} \lambda_1 = \lambda_0 (1 - \varDelta_1) \\ \lambda \;\, = \lambda_0 (1 - \varDelta_2) \\ \hline \lambda_1 - \lambda = \lambda_0 (\varDelta_2 - \varDelta_1) \end{array}$$

Es ist dabei nämlich zu beachten, daß nach der vorliegenden Theorie die Welle λ_0 an den Kupferdrähten von 1,5 mm Durchmesser schon eine Verkürzung um die Größe $\lambda_0 \cdot \varDelta_1$ gegen die Wellenlänge in Luft erleidet. Zahlenmäßig beträgt diese Verkürzung allerdings bei der 4 m-Welle nur 2,5 mm, bei der Welle von 1,72 m sogar nur 0,7 mm. Für λ_0 kann in der obigen Formel unbedenklich der Wert für λ_1 eingesetzt werden, da infolge der Multiplikation von λ_0 mit dem im allgemeinen sehr kleinen Faktor $(\varDelta_2 - \varDelta_1)$ der gemachte Fehler äußerst gering ist und jedenfalls weit innerhalb der erreichten Meßgenauigkeit liegt.

Tab. 1 gibt die gemessenen Wellenlängendifferenzen für die lange Welle, Tab. 2 die für die kurze Welle in Zusammenstellung mit den theoretisch errechneten Werten wieder.

Tabelle 1

$\lambda_1 = 400$ cm

Drahtmaterial	Θ mm	$\lambda_1 - \lambda$ beob.	$\lambda_1 - \lambda$ ber.
Kupfer	0,04	4,50 cm	4,55 cm
„	0,06	3,20	3,15
„	0,10	1,90	1,90
„	0,15	1,50	1,35
„	0,20	1,05	1,00
„	0,25	0,90	0,90
Messing	0,12	4,00	3,75
„	0,18	3,10	2,85
„	0,20	2,50	2,45
„	0,25	2,10	2,00
Aluminium	0,20	1,40	1,35
Neusilber	0,20	4,60	4,45
Manganin	0,20	6,20	6,05
„	0,30	4,20	4,30
Konstantan	0,20	6,50	6,30
„	0,30	4,75	4,53

Tabelle 2

$\lambda_1 = 172$ cm

Drahtmaterial	Θ mm	$\lambda_1 - \lambda$ beob.	$\lambda_1 - \lambda$ ber.
Kupfer	0,04	1,33 cm	1,30 cm
„	0,06	0,90	0,91
Messing	0,06	2,30	2,05
„	0,12	1,30	1,15
Manganin	0,10	3,30	2,90
„	0,20	1,80	1,73
„	0,30	1,28	1,25
Konstantan	0,10	3,20	2,80
„	0,20	2,00	1,85
„	0,30	1,45	1,30

Bei der Diskussion der Resultate fällt besonders die für Drähte von geringen spezifischem Widerstand und großem Drahtradius gute Übereinstimmung mit der Theorie auf. Die bei Drähten von hohem Widerstand nicht ganz so gute Übereinstimmung läßt sich durch die bei großer Dämpfung geringer werdende Meßgenauigkeit erklären, die, wie oben gesagt, bis zu 2 mm bei den Drähten mit dem höchsten Widerstande betragen kann.

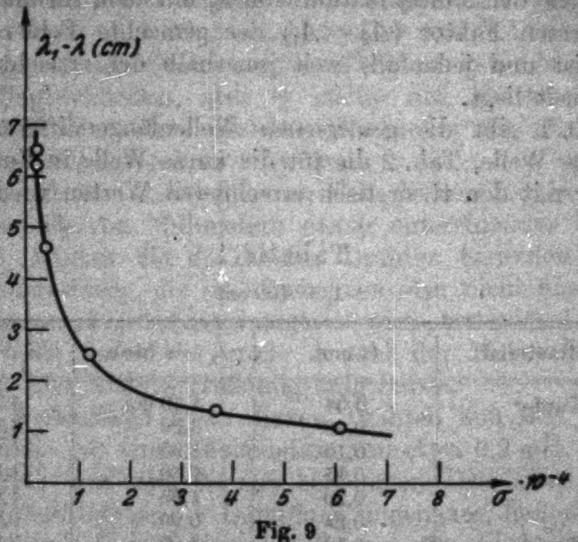


Fig. 9

Daß bei der kurzen Welle die Abweichungen von den theoretischen Werten größer sind, beruht wahrscheinlich darauf, daß bei dieser Frequenz infolge der geringeren Eindringtiefe der elektrischen Wellen schon leichte Deformationen der Leitoberfläche, denen die dünnen Drähte ja in viel stärkerem Maße als die dicken Kupferdrähte ausgesetzt sind, die Wellenausbreitung erheblich stören und sich durch eine Vergrößerung der Wellenlängendifferenz bemerkbar machen können.

Tab. 8 und Fig. 9 zeigt noch für Drähte von 0,2 mm Durchmesser und die Wellenlänge von 4 m die Abhängigkeit der Wellendifferenz von der Leitfähigkeit σ.

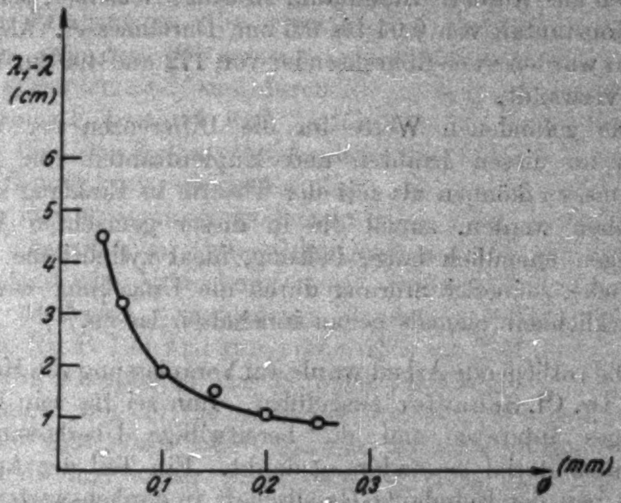


Fig. 10

Tabelle 8

$\lambda_1 = 400$ cm. $\varrho = 0{,}01$ cm

Drahtmaterial	σ (abs.)	$\lambda_1 - \lambda$ beob.	$\lambda_1 - \lambda$ ber.
Kupfer	$6{,}10 \cdot 10^{-4}$	1,05 cm	1,00 cm
Aluminium	$3{,}67 \cdot 10^{-4}$	1,40	1,35
Messing	$1{,}20 \cdot 10^{-4}$	2,50	2,45
Neusilber	$3{,}95 \cdot 10^{-5}$	4,60	4,45
Manganin	$2{,}13 \cdot 10^{-5}$	6,20	6,05
Konstantan	$1{,}94 \cdot 10^{-5}$	6,50	6,30

Fig. 10 gibt für dieselbe Wellenlänge und Kupferdrähte die Abhängigkeit vom Drahtradius wieder. Die dazugehörigen

Werte für die Wellenlängendifferenzen sind der Tab. 1 (Reihe 1 bis 6) entnommen.

Die ausgezogenen Linien stellen die theoretisch bestimmten Kurven dar.

Man sieht, daß die gemessenen Punkte sich in beiden Figuren dem Kurvenzuge gut anpassen.

6. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit stellt eine experimentelle Untersuchung dar über die Fortpflanzung elektrischer Wellen längs Drähten aus Kupfer, Aluminium, Messing, Neusilber, Manganin und Konstantan von 0,04 bis 0,3 mm Durchmesser. Als Generatoren wurden zwei Röhrensender von 172 und 400 cm Wellenlänge verwandt.

Die gefundenen Werte für die Differenzen der Wellenlängen an diesen Drähten und Kupferdrähten von 1,5 mm Durchmesser können als mit der Theorie in Einklang stehend angesehen werden, zumal die in dieser gemachten Voraussetzungen unendlich lange Leitung, ideal zylindrische Leiteroberfläche, keinerlei Störung durch die Umgebung usw. sich in Wirklichkeit niemals genau innehalten lassen.

Die vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung von Hrn. Professor Dr. Cl. Schaefer ausgeführt. Ihm sei für sein liebenswürdiges Interesse und die bereitwillige Überlassung von Institutsmaterial besonders gedankt. Ein Teil der Apparate wurde von der Helmholtz-Gesellschaft in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt.

Breslau, Physikalisches Institut der Universität, im August 1928.

(Eingegangen 4. August 1928)

4. *Die ultravioletten Banden der Erdalkalisulfidphosphore;*

von Otmar Schellenberg

[Aus dem Radiologischen Institut der Universität Heidelberg[1])]

(Hierzu Tafel VI)

Die Erfahrungen, die grundlegend für unsere heutige Kenntnis von den Fluoreszenz- und Phosphoreszenzerscheinungen geworden sind, sind durch die umfangreichen Arbeiten der Herren P. Lenard und V. Klatt[2]) gewonnen worden. Es sind dies die Präparationsbedingungen reiner Phosphore, die Festlegung der spektralen Lage, der Temperatureigenschaften und Erregungsverteilungen ihrer Emissionsbanden.[3])

Die quantitativen Untersuchungen[4]) der letzteren führten dann später zur Aufdeckung neuer Gesetzmäßigkeiten. So konnten Analogien verschiedener Banden gefunden werden. Auch gab Hr. P. Lenard zum ersten Male ein Bild der Leuchtvorgänge in Phosphoren, das grundlegend für unsere heutigen Vorstellungen von der Lichtemission überhaupt geworden ist.[5])

Diese und fast alle anderen Untersuchungen Hrn. P. Lenards und seiner Mitarbeiter befaßten sich mit den Phosphoreszenzbanden des sichtbaren Spektralgebietes. Über Bandenemissionen im ultravioletten Gebiet handelt eine Untersuchung von Hrn. W. E. Pauli.[6]) Er hat die Phosphoreszenzen der Metalle Cu, Ag, Sb, Pb, Bi im Calciumsulfid und Zn, Ag, Pb, Bi im Strontiumsulfid untersucht und bei allen Metallen mit Ausnahme von Cu ultraviolette Emissionen gefunden, die spektralen Lagen derselben und ihr Verhalten bei verschiedenen Temperaturen festgelegt. Die Bariumsulfidphosphore ergaben keine ultraviolette Emissionen.[1])

---

[1]) Als Dissertation der Heidelberger Naturwissenschaftlich-Mathematischen Fakultät vorgelegt am 23. Juli 1928.

[2]) P. Lenard u. V. Klatt, Wied. Ann. **38.** S. 90. 1889 und Ann. d. Phys. **15.** S. 225, 425, 633ff. 1904.

[3]) Vgl. Wien-Harms, Handb. d. Exp.-Physik; P. Lenard, F. Schmidt, R. Tomaschek, Phosphoreszenz-Fluoreszenz, I. Teil. **23.** 1928.

[4]) P. Lenard, Ann. d. Phys. **31.** S. 641. 1910.

[5]) P. Lenard, Ann. d. Phys. **31.** S. 667. 1910.

[6]) W. E. Pauli, Ann. d. Phys. **34.** S. 739. 1911.

Problemstellung

Der Aufgabenkreis der vorliegenden Untersuchung zerfällt in folgende Teile:

1. Es soll im Anschluß an die Untersuchungen Hrn. W. E. Paulis über die Präparation von reinen Erdalkali-Sulfidphosphoren mit ultravioletten Banden versucht werden, unter weitgehendster Variation der Herstellungsbedingungen, wie Variation der Metallmengen, der Zusätze, der Glühverhältnisse, die für ultraviolette Emissionen günstigste Zusammensetzung dieser Phosphore zu finden.

2. Es sollen die spektralen Lagen der ultravioletten Banden dieser Phosphore in dem Spektralgebiete von $\lambda = 200\ \mu\mu$ bis $400\ \mu\mu$ bestimmt werden.

3. Es sollen die Temperatureigenschaften der ultravioletten Banden festgelegt werden.

4. Es sollen die Dauererregungsverteilungen der ultravioletten Banden beobachtet werden, um aus ihrer spektralen Lage entscheiden zu können, ob die ultravioletten Banden Teilbanden[2]) von Banden im sichtbaren Gebiet oder ob sie als selbständige Banden aufzufassen sind.

5. Es sollen die unter Punkt 1—4 erhaltenen Ergebnisse in Zusammenhang mit dem bisher Bekannten über reine Erdalkalisulfidphosphore gebracht werden.

---

[1]) Erwähnt sei hier noch eine Arbeit von A. Winkelmann u. R. Straubel (Wied. Ann. **59**. S. 336. 1896), welche bei Untersuchungen mit Hochfrequenzstrahlen die ultraviolette Fluoreszenz an Flußspat fanden und ihr Maximum bei $\lambda = 280\ \mu\mu$ angaben. Eine weitere Untersuchung von Hrn. P. Schuhknecht (Ann. d. Phys. **17**. S. 717. 1905), ebenfalls mit Hochfrequenzstrahlen ausgeführt, bestätigt dies. Doch kommen beide Untersuchungen für die vorliegende Arbeit nicht in Frage, da sich letztere ausschließlich mit der Untersuchung reiner, nach „1904" wohldefinierter Erdalkalisulfidphosphore befaßt.

[2]) Über den Begriff „Teilbanden" vgl. Wien-Harms, Handb. d. Exp.-Phys.; P. Lenard-F. Schmidt-R. Tomaschek, Phosphoreszenz-Fluoreszenz I. Teil. **23**. S. 43 und 605ff. 1928.

Die einzelnen Punkte sind in den Abschnitten I—V bearbeitet.

I. Über die Präparationsbedingungen von Phosphoren mit ultravioletten Banden

Nach den bisher im sichtbaren Teile des Spektrums gemachten Erfahrungen über die Verschiebung der Bandenörter von Phosphoren ein und desselben Metalles beim Übergang von Calcium- zu Strontium- zu Bariumsulfid als Grundmaterial nach längeren Wellenlängen hin[1]) war anzunehmen, daß die Calciumsulfidphosphore die beste ultraviolette Phosphoreszenz ergeben würden. Diese Annahme zeigte sich in vorliegender Untersuchung voll und ganz bestätigt. Die Calciumsulfidphosphore zeigen sehr zahlreiche Emissionen im ultravioletten Gebiete, sich teilweise bis zu $\lambda = 250\ \mu\mu$ erstreckend. Bei den Strontiumsulfidphosphoren dagegen konnte im allgemeinen nur eine ultraviolette Bande gefunden werden.

Sämtliche in dieser Untersuchung benutzten Präparate waren nach den Angaben von P. Lenard und V. Klatt[2]) unter weitgehender Variation der Art der Zusätze und der Metallmengen hergestellt. Die zur Untersuchung gelangten Metalle waren in Calciumsulfid Fe, Cu, Zn, Ag, Sb, Pb, Bi, in Strontiumsulfid Fe, Zn, Ag, Pb, Bi, in Bariumsulfid Cu, Pb, Bi. Ein großer Teil der Phosphore stand von anderen Untersuchungen her zur Verfügung[3]), soweit dies nicht der Fall war, wurden die einzelnen Präparate neu hergestellt. Die verwandten Zusätze waren:

CaF_2
NaF
$NaCl$
KCl
$KClO_3$

KNO_3
K_2SO_4
Na_2SO_4
$Na_2B_4O_7$
Na_2HPO_4

Li_2CO_3
Li_2SO_4
Li_3PO_4
$(NH)_2SO_4$

Von allen diesen Zusätzen haben sich die Fluoride und die Chloride am wirksamsten zur Hervorbringung ultravioletter Banden erwiesen. Die Fluoride lassen die ultravioletten Emissionen neben den sichtbaren sehr stark hervortreten ohne die letzteren nachteilig zu beeinflussen. Die Chloride dagegen verringern die Intensität der sichtbaren Emissionen sehr stark, ohne irgendeinen gleichen Einfluß auf die ultravioletten Emissionen auszuüben. Trotzdem gelang es aber im Gegensatz zu den Ergebnissen Hrn. W. E. Paulis[1]) nicht, einen Phosphor zu präparieren, der nur ultraviolette Emissionen zeigt.

---

[1]) P. Lenard u. V. Klatt, Ann. d. Phys. 15. S. 637. 1904.

[2]) P. Lenard u. V. Klatt, Ann. d. Phys. 15. S. 660. 1904.

[3]) Es sei mir auch an dieser Stelle gestattet, Hrn. Geheimrat Prof. Dr. P. Lenard und Hrn. Prof. Dr. F. Schmidt, welche mir einen großen Teil ihrer Präparate zur Verfügung stellten, meinen Dank auszusprechen.

Variationen der Glühtemperatur und Glühdauer zeigten keinen wesentlichen Einfluß auf die ultraviolette Phosphoreszenz. Die Präparationen wurden fast alle im Hempelofen bei Rot- bis Gelbglut vorgenommen; soweit die Phosphore im elektrischen Ofen hergestellt worden sind, ist in der Tab. 1 die genaue Temperatur angegeben. Es ergab sich bei allen Phosphoren als günstigste Glühzeit 20—25 Minuten.

In Tab. 1 ist eine Zusammenstellung der für ultraviolette Emissionen am besten wirksamen Zusammensetzungen gegeben. Bei Betrachtung dieser Tabelle fällt vor allem die außerordentlich geringe Metallmenge auf, die für die gute Ausbildung der ultravioletten Emissionen erforderlich ist und die weit unter der als „normal"[2]) für die sichtbaren Banden der betreffenden Phosphore bezeichneten liegt. Es ergab sich bei der Herstellung ultraviolettreicher Erdalkalisulfidphosphore immer und immer wieder die Metallkonzentration als maßgebender Faktor und zwar derart wirkend, daß bei abnehmenden Metallgehalt die ultravioletten Banden intensiver wurden und teilweise sogar neue auftraten. Bei übernormalen Phosphoren ergab sich überhaupt keine ultraviolette Phosphoreszenz mehr. Dies konnte einwandfrei an CaSBi-Phosphoren nachgewiesen werden. Bei zweifach, vierfach und mehrfach normalen Phosphoren

---

[1]) W. E. Pauli, Ann. d. Phys. 34. S. 767. 1911. Dort wird ein CaSAg-Phosphor beschrieben mit genauen Angaben seiner Zusammensetzung, der, abgesehen von geringem sichtbaren Leuchten nur ultraviolettes Licht aussenden sollte. Hr. Geheimrat Prof. Dr. Lenard war so liebenswürdig, mir diesen von Hrn. W. E. Pauli selbst hergestellten Phosphor zur Beobachtung zur Verfügung zu stellen. Er zeigte entgegen den Angaben Hrn. W. E. Paulis neben mehreren ultravioletten Banden sehr gut ausgeprägte sichtbare Emissionen, deren Intensität größer erschien, als diejenige der sichtbaren Banden meiner oben angegebenen CaSAg-Phosphore (vgl. Tabelle 1).

[2]) Als normal gelten die „1904" angegebenen Konzentrationen (P. Lenard und V. Klatt, Ann. d. Phys. 15. S. 658. 1904).

Tabelle 1

Günstigste Zusammensetzung der Phosphore für die ultravioletten Banden.

Phosph.	Sulfid g	Metallmenge g	Zusatz g	Glühzeit min.	Glüht.	Bemerkung 1)
CaSFe	1	0,000004	0,025 CaF_2	20	h. Rgl.	NaCl KCl
CaSZn	1	0,00024	0,025 CaF_2	25	„	
CaSAg	1	0,000006	0,025 CaF_2	20	„	NaCl K_2SO_4 3) NaCl
CaSSb	1	0,00034	0,01 NaCl	15	m. Rgl.	
CaSPb	1	0,00044	0,05 NaCl	15	h. Rgl.	CaF_2
CaSBi	1	0,0000015	0,05 NaF	16	900° C 2)	
SrSFe	1	0,00001	0,025 CaF_2	20	h. Rgl.	
SrSZn	1	0,000002	0,025 $KClO_3$	25	„	CaF_2 KNO_3
SrSAg	1	0,0000006	0,025 Li_2CO_3	25	„	
SrSPb	1	0,000002	0,03 NaCl	25	m. Rgl.	
SrSBi	1	0,00001	0,025 NaF	20	900° C	

zeigten sich keine ultravioletten Phosphoreszenzen. Bei einfach normalem Metallgehalt trat eine schwache ultraviolette Bande auf, bei $^1/_{10}$ n. Metallgehalt wurde sie stärker; sehr intensiv wurde sie bei $^1/_{1000}$ n. Bei dieser geringen Metallmenge trat noch eine weitere neue ultraviolette Bande auf. Ein weiteres, lehrreiches Beispiel für die Abhängigkeit der Ausbildung ultravioletter Emissionen vom Metallgehalt lieferten die SrSAg-Phosphore; in Fig. 1, Taf. VI ist hiervon eine Wiedergabe der Originalaufnahmen gegeben und zwar in genau derselben Reihenfolge wie die folgende Beschreibung. Bei normalen Phosphoren ist die ultraviolette Bande viel schwächer als die blaue sichtbare Bande. Bei $^1/_{10}$ n. nimmt die ultraviolette Bande an Intensität zu, die sichtbare ab. Bei $^1/_{100}$ n. hat die ultraviolette Bande bereits größere Intensität erlangt als die sichtbare, was sich bei weiterer Verminderung des Metallgehaltes noch stärker

---

1) Als Zusätze auch sehr gut.

2) Diese Phosphore wurden im elektrischen Ofen geglüht.

3) W. E. Pauli, Ann. d. Phys. 34. S. 763. 1911.

ausprägt. Die übrigen untersuchten Phosphore zeigten im allgemeinen das gleiche Verhalten.

Es läßt sich hieraus der für ultraviolette Banden allgemein gültige Schluß ziehen, *daß bei abnehmendem Metallgehalt die ultravioletten Banden intensiver werden und insbesondere, daß einzelne ultraviolette Banden erst bei ganz geringen Metallmengen auftreten.*

Als weiteres wichtiges Ergebnis der Präparationsversuche sei hier hervorgehoben, *daß es zum ersten Male gelang, Erdalkalisulfideisenphosphore herzustellen*, die äußerst zahlreiche ultraviolette Emissionen aufweisen. Über ihre Zusammensetzung vergleiche die Tab. 1, über ihre sonstigen Eigenschaften siehe die folgenden Abschnitte.

II. Die spektralen Lagen der ultravioletten Banden

Zur Ermittlung der spektralen Lagen der ultravioletten Banden mußte die photographische Methode angewandt werden. Zur Aufnahme diente, ebenso wie bei Hrn. W. E. Pauli[1]) ein mit einem Cornuschen Prisma versehener Quarzspektrograph der Firma Fuess, Berlin.

Da der Spalt dieses Apparates sich unsymmetrisch öffnete, und da einerseits dieser für die Aufnahme der Vergleichslinien möglichst eng gestellt werden mußte, um scharfe Bilder derselben zu erhalten, andererseits für die Aufnahme der Phosphoremissionen wieder weiter geöffnet werden mußte, um von den an und für sich sehr schwachen Banden möglichst viel Licht auf die Platte zu bekommen, mußte für die Ausmessung der spektralen Lagen der Bandenschwerpunkte ein Korrektionsfaktor bestimmt werden. Sämtliche in dieser Arbeit angegebenen Werte sind mit dieser Korrektur versehen.

Für die Untersuchung eines größeren Spektralbereiches, wie es in vorliegender Arbeit der Fall war, gibt es zur Erzielung größtmöglicher Schärfe des ganzen Gebietes zwei Methoden[2]) zur Einstellung des Apparates, die in ihren Ergebnissen gleichwertige Spektren liefern. Man kann nämlich auf die kürzeste oder auf eine mittlere Wellenlänge, des zu untersuchenden Gebietes scharf einstellen. Für diese Untersuchungen wurde letztere Einstellung angewandt und, da das zu untersuchende Gebiet zwischen $\lambda = 400\ \mu\mu$ und $200\ \mu\mu$ lag, diente zur Einstellung die Linie $\lambda = 334\ \mu\mu$ des Quecksilberbogens. Hierdurch war eine scharfe Einstellung des ganzen Gebietes erreicht worden.

---

[1]) W. E. Pauli, Ann. d. Phys. **34**. S. 749. 1911.

[2]) Wien-Harms, Handb. d. Exp.-Phys. **21**. S. 256. 1927.

Als Vergleichsspektrum diente das Spektrum des Quecksilberbogens, dessen Linien in Wellenlängen genau bekannt[1]) sind und sich daher zur Ausmessung der spektralen Bandenlagen besonders gut eignen.

Zur Erregung des Phosphors diente das Funkenphosphoroskop mit Elektromotor nach P. Lenard[2]), das in möglichst kurzer Zeit nach Erregung zu beobachten gestattet. Eine andere Art als phosphoroskopische Aufnahme war nicht möglich, da durch Versuche festgestellt worden war, daß das Nachleuchten der ultravioletten Banden von sehr kurzer Dauer ist. Als Elektroden wurden Zink, Magnesium und Aluminium verwandt, um die spektrale Verteilung der erregenden Linien nach Belieben verändern zu können. In der Tab. 2 sind die mit dem erwähnten Quarzspektrographen aufgenommenen Funkenlinien

Tabelle 2

Die Linien der als Elektroden dienenden Metalle

Aluminium $\mu\mu$	Zink $\mu\mu$	Magnesium $\mu\mu$
447	472	516
444	+ 468	+ 458
+ 399,5	400	+ 384
384	334,5	332
371,5	+ 330,2	+ 309,5
+ 359	328,2	+ 294
344	317	293
+ 333	+ 307,7	285
+ 309	+ 307,2	280
307	261	+ 279
+ 282	+ 255,6	276
+ 263,5	+ 252	266
257	—	—
+ 236,7	—	—

---

[1]) L. Arons, Ann. d. Phys. 23. S. 176. 1907.

[2]) Nach Angaben von P. Lenard von der Firma Kohl, Chemnitz, gebaut. Eine ausführliche Beschreibung und Abbildung des Phosphoroskopes vgl. Wien-Harms, Handb. d. Experimentalphysik; P. Lenard, F. Schmidt, R. Tomaschek, Phosphoreszenz-Fluoreszenz I. Teil. 23. S. 113. 1928.

der Elektrodenmaterialien zusammengestellt.[1]) Besonders intensive Linien, die hauptsächlich für die Erregung in Frage kommen, sind mit einem Kreuz versehen. Die Ergebnisse mit den verschiedenen Elektroden werden weiter unten noch besprochen werden.

Die Expositionsdauer einer Aufnahme wurde nach zahlreichen Vorversuchen und Variationen zu $1^1/_2$ Stunden festgesetzt.[2]) Eine kürzere Dauer ließ die ultravioletten Banden überhaupt nicht oder nur ganz schwach hervortreten, so daß eine Ausmessung dieser Banden nicht möglich war. Längere Zeiten förderten neue Ergebnisse nicht zutage.

Die exponierten Platten wurden zunächst bei vollkommener Dunkelheit ein bis zwei Minuten in Pinakryptolgrün (Verdünnung 1 : 5000) zwecks Desensibilisierung der nicht belichteten Schicht vorgebadet. Es wurde hierdurch verhindert, daß die nicht belichtete Schicht durch den sehr starken Entwickler bei der oft sehr langen Dauer des Entwickelns angegriffen wurde. Hierauf wurden die Platten bei tiefrotem Licht mit Methol-Hydrochinon (Verdünnung 1 : 1) entwickelt. Die gut ausgewaschenen Platten wurden in saurem Fixiersalz (**Hauff**) so lange fixiert, bis sie völlig klar waren, und zuletzt noch ein bis zwei Stunden in fließendem Wasser gewaschen. Es gelang durch diese Art der Behandlung vollständig reine glasklare Platten[3]) zu erhalten.

---

1) Die Identifizierung der Linien erfolgte nach dem Atlas der Funkenspektren von **Hagenbach-Konen** und demjenigen von **Exner-Haschek**.

2) Hr. **W. E. Pauli** (Ann. d. Phys. **34**. S. 744. 1911) belichtete bei seinen Versuchen durchschnittlich nur eine halbe Stunde. Infolge dieser kurzen Belichtungszeit sind Hrn. **Pauli**, wie ich feststellen konnte, eine große Zahl ultravioletter Banden entgangen.

3) Zu den Aufnahmen wurden „Spezialplatten für Sternaufnahmen" der Firma Th. Matter, Mannheim, verwandt, welche diese speziell für die Königstuhl-Sternwarte, Heidelberg, herstellt, und die dort auf ihre Wellenlängenempfindlichkeit geprüft worden sind. Die Platten zeichnen sich durch eine hohe und gleichmäßige Empfindlichkeit im Ultravioletten aus. Auch kann man bei den Sternplatten mit einer gleichmäßigen Empfindlichkeit der verschiedenen Packungen rechnen, was bei anderen Fabrikaten sehr oft nicht der Fall ist. Diese Angaben verdanke ich Hrn. Geheimrat Prof. Dr. **M. Wolff**, Direktor der Königstuhl-Sternwarte, Heidelberg, welcher diese Platten gegenüber allen anderen bevorzugt.

Die Ausmessung der Bandenaufnahmen erfolgte mittels einer Lupe und einer Glasskala mit Millimeterteilung, wobei die Zehntelmillimeter geschätzt wurden. Die Teilstriche der Glasskala wurden mit den Linien des Vergleichsspektrums zur Deckung gebracht und zwar immer so, daß Teilstrich 0 genau mit der Quecksilberlinie $\lambda = 546\ \mu\mu$ zusammenfiel. Diese Methode der Ausmessung darf als hinreichend genau betrachtet werden, da die maximalsten Unterschiede bei den Ausmessungen der Bandenschwerpunkte verschiedener Proben eines Phosphors nie mehr als $15\ \mu\mu$ betrugen und Unterschiede in gleichem Betrage auch in nicht unmittelbar kontrollierbarer Weise bei wiederholter Präparation eines und desselben Phosphors auftreten.[1])

In der Tab. 3 ist ein Beispiel der Ausmessung an den neu gefundenen CaSFe-Phosphoren gegeben. In der ersten senkrechten Reihe dieser Tabelle ist die Zusammensetzung und in der zweiten Reihe die Emission der einzelnen Präparate angegeben. Als Abszisse ist die Wellenlänge aufgetragen und als Ordinate die Intensität. Alle mit Wellenlängenangaben versehenen Banden sind gleich intensiv eingezeichnet, was weiter unten näher begründet werden wird. Am Fuß der Tabelle ist eine Mittelwertsbildung aus allen Einzelergebnissen angeführt, woraus man ersieht, daß die Schwankungen in den spektralen Lagen der Bandenschwerpunkte nur etwa $5\ \mu\mu$ betragen, also innerhalb der unvermeidlichen Meßfehler fallen. Die bei allen anderen Phosphorsorten in der Tab. 4 angegebenen Werte sind Mittelwerte aus einer großen Zahl von Aufnahmen und Ausmessungen, wie sie hier an den CaSFe-Phosphoren als Beispiel angeführt sind. Soweit die ultravioletten Banden nicht als Teilbanden der sichtbaren Banden erkannt wurden (vgl. Abschnitt III und IV), wurden sie wie bei Hrn. W. E. Pauli mit dem griechischen Buchstaben ν bezeichnet, und die einzelnen Banden eines und desselben Phosphors durch Indizes unterschieden, anfangend bei $\lambda = 400\ \mu\mu$ zu kürzeren Wellen hin. Diese gleichmäßige Benennung soll aber nicht aussagen, daß alle ultravioletten Banden eines Phosphors zu ein und

---

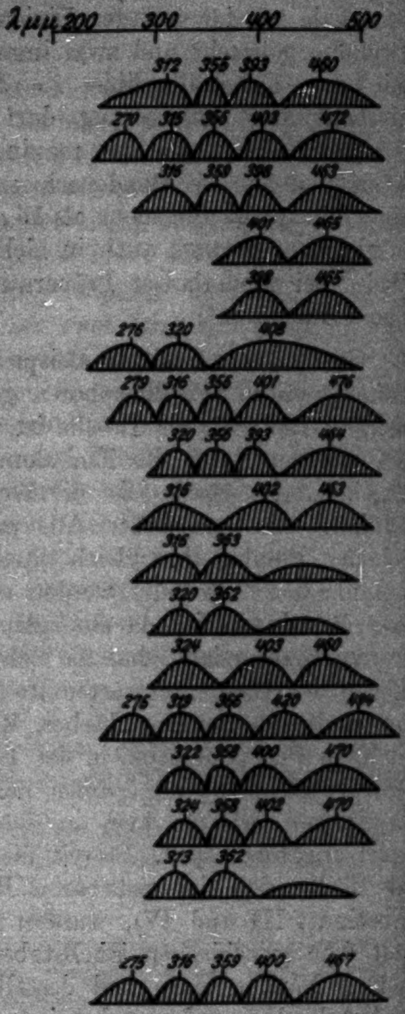
1) Eine genauere Festlegung der Schwerpunkte der ultravioletten Banden und eine Angabe über die Intensitätsverhältnisse innerhalb einer Bande, wäre durch Ausphotometrierung der Bandenaufnahmen möglich, was einer späteren Untersuchung vorbehalten bleiben soll.

Tabelle 3

CaSFe-Phosphore:

Zusatz	Metallmenge g
CaF_2	n : 0,000008
CaF_2	$^1/_2$ n.
NaCl	$^1/_{40}$ n.
KNO_3	$^1/_{200}$ n.
o. Z.	$^1/_2$ n.
CaF_2	$^1/_{40}$ n.
CaF_2	$^1/_{200}$ n.
NaF	$^1/_2$ n.
Na_2SO_4	$^1/_2$ n.
$KClO_3$	$^1/_2$ n.
KCl	$^1/_2$ n.
$Na_2B_4O_7$	$^1/_2$ n.
Na_2HPO_4	$^1/_2$ n.
KNO_3	$^1/_2$ n.
Li_2SO_4	$^1/_2$ n.
NaCl	$^1/_2$ n.

Mittelwertsbildung:

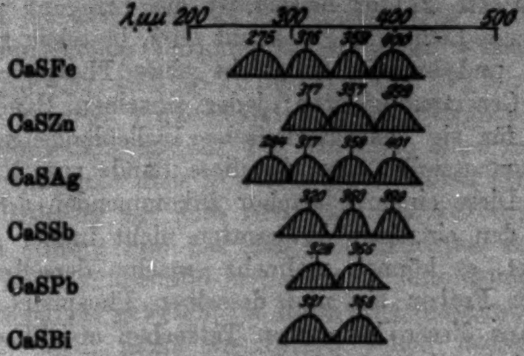


demselben Bandenkomplex gehören; wie weit dies bei einzelnen Banden der Fall ist, müssen weitere Untersuchungen noch ergeben. Die Gründe, warum dies hier nicht eindeutig entschieden werden konnte, gehen aus den in Abschnitt IV angeführten Untersuchungen über die Erregungsverteilungen dieser Banden hervor.

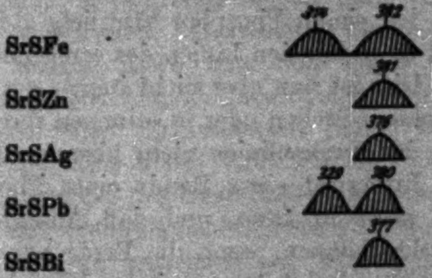
Tabelle 4

Die ultravioletten Banden der untersuchten Erdalkalisulfidphosphore

Calciumsulfidphosphore:



Strontiumsulfidphosphore:



Die Ergebnisse der Untersuchungen über die spektralen Lagen der ultravioletten Banden bei Zimmertemperatur sind in Tab. 4 zusammengestellt und zwar für die Calciumsulfid- und Strontiumsulfidphosphore. Die Untersuchungen der Bariumsulfidphosphore ergaben keine ultraviolette Phosphoreszenz, was in Einklang mit den Ergebnissen Hrn. W. E. Paulis steht.[1]) Es ergaben die Calciumsulfidphosphore bis zu 4 ultraviolette Banden, die Strontiumsulfidphosphore in der Mehrzahl nur eine, vereinzelt zwei. Als Abszisse sind die Wellenlänge und als Ordinate die Intensität der einzelnen Banden aufgetragen.

Bei Betrachtung dieser Tabelle fällt auf, daß die Intensitäten aller Banden einander gleich gezeichnet sind. Die ein-

---

1) W. E. **Pauli**, Ann. d. Phys. **34.** S. 741. 1912.

zelnen Banden zeigten wohl verschieden starke Schwärzung der photographischen Platte, doch waren die Ursachen der Intensitätsverschiedenheiten nicht alle zu ermitteln. Infolgedessen konnten keine quantitativen Angaben darüber erfolgen. Der wichtigste Faktor hierbei ist die Erregung mit diskontinuierlichem Licht. Wie bekannt ist[1], bestehen zwischen erregendem und emittiertem Licht eines Phosphors ganz bestimmte Gesetzmäßigkeiten; jeder einzelnen Bande kommen einzelne, für sie charakteristische Wellenlängengebiete, „die Dauererregungsstellen" zu, die diese Bande zum Nachleuchten erregen. Diese einem Phosphor zukommenden *d*-Stellen sind aber bei den einzelnen Präparaten nicht immer gleichmäßig ausgebildet, es können vielmehr einzelne derselben bei verschiedenen Proben ein und desselben Phosphors vollständig fehlen. Aus diesen bekannten Tatsachen ersieht man sofort, welch wichtige Rolle bei Intensitätsangaben die Erregung mit diskontinuierlichem Licht spielt. Maximalste Erregung ist dann vorhanden, wenn bei einem Phosphor sämtliche *d*-Stellen ausgeprägt sind, und diese mit den Linien des erregenden Funkens übereinstimmen. Dies ist nun aber nicht immer der Fall. Teilweise fehlen einzelne *d*-Stellen oder es stimmen ihre spektralen Lagen mit denen der Funkenlinien nicht überein. Man ersieht hieraus, daß die Intensität einer Bande eines Phosphors von Probe zu Probe wechseln kann, und daß Aussagen darüber erst gemacht werden können, wenn die Erregungsverteilungen der ultravioletten Banden bekannt sind. Über letztere vgl. Abschnitt IV. Eine weitere noch zu berücksichtigende Fehlerquelle ist die Dispersion des Quarzprismas, die für die kurzwelligen Banden schon sehr stark ist, und infolgedessen diese Banden auf der photographischen Platte mehr auseinander zieht und deshalb bei gleicher Belichtungszeit viel heller erscheinen läßt als die längerwelligen. Auch die stets vorhandenen Wellenlängenempfindlichkeitsunterschiede der photographischen Platte tragen dazu bei, quantitative Intensitätsangaben über die ultravioletten Banden unmöglich zu machen. Alle die eben angeführten Gründe haben es ratsam erscheinen lassen, von Intensitätsangaben der einzelnen ultravioletten Banden in bezug zueinander abzusehen.

Von den Calciumsulfidphosphoren wurden in vorliegender

---

[1] P. Lenard, Ann. d. Phys. 31. S. 642. 1910.

Bearbeitung zum ersten Male eingehend untersucht die Eisen- und Zinkphosphore[1]), die sehr intensive ultraviolette Emissionen aufzuweisen haben. Hierbei wird die Phosphoreszenzfähigkeit des Eisens einwandfrei nachgewiesen, obwohl bisher dem Eisen in den Erdalkalisulfidphosphoren immer phosphoreszenzzerstörende Wirkung zugeschrieben wurde.[2]) Nach den Angaben der Herren P. Lenard und V. Klatt[3]) gibt Eisen keine andere Wirksamkeit als ein Phosphor desselben Grundmaterials ohne Metall. Das Leuchten eines metallfreien Phosphors entspricht aber in den meisten Fällen dem Kupfer, das nie vollständig aus dem Grundmaterial zu entfernen ist. In der Tat stimmt nun das sichtbare Leuchten von Kupfer und Eisen im Calciumsulfid in der Farbe miteinander überein und es wäre schwer gewesen, für Eisen eine bestimmte Aussage zu machen, wenn nicht wie bereits schon nachgewiesen[4]), CaSCu-Phosphore keine ultravioletten Banden hätten. Ein Phosphor ohne Metall zeigt neben ganz matten sichtbaren Leuchten eine schwache ultraviolette Bande. Bei Zugabe von geringsten Mengen Eisen tritt nun sofort eine sehr starke, diesem Metalle zugehörende ultraviolette Emission auf. Das Vorhandensein einer ultravioletten Bande bei einem metallfreien Phosphor läßt weiter schließen, daß man nicht nur mit Cu-Verunreinigungen des Grundmaterials rechnen muß, sondern daß Eisen, das ebenfalls sehr schwer vollständig aus den Ausgangsmaterialen zu entfernen ist, störend auf die sichtbare Bandenemission wirken kann wie die Versuche gezeigt haben. Allerdings verdrängt Kupfer die Eisenphosphoreszenz sehr stark; denn geringste Mengen Kupfer lassen die ultraviolette Bande verschwinden, die bei metallfreier Präparation vorhanden ist und zeigen die dem Kupfer zugehörige Phosphoreszenz. Über die Lagen der Eisenbanden vgl. die Tabb. 3 und 4.

Die CaSZn-Phosphore zeichnen sich neben ihrer sichtbaren Emission ebenfalls durch intensive und zahlreiche ultraviolette

---

[1]) Die Phosphoreszenzfähigkeit des Zn in CaS wurde bereits 1904 von den Herren P. Lenard und V. Klatt (Ann. d. Phys. 15. S. 663. 1904) mit blaugrünem Leuchten angegeben, doch unterblieben dort ausführliche Untersuchungen dieser Phosphore.

[2]) Die Phosphoreszenzfähigkeit des Eisens in NaS ist bereits bekannt. E. Tiede und H. Reinicke, Chem. Ber. 56. S. 666. 1923.

[3]) W. E. Pauli a. a. O.

[4]) P. Lenard u. V. Klatt, Ann. d. Phys. 15. S. 663. 1904.

Banden aus. Bei diesen Phosphoren fällt vor allem das starke Ineinandergreifen der ν_2- und ν_3-Banden auf. Eine Grenze zwischen beiden war nicht festzulegen.

Bei allen anderen CaS-Phosphoren zeigen sich neben der einen bereits bekannten ultravioletten Bande[1]) noch mehrere ultravioletten Banden. Alle untersuchten Calciumsulfidphosphore besitzen mindestens zwei ultraviolette Banden, doch steigt die Zahl bei mehreren Metallen bis auf 4 in dem untersuchten Spektralgebiet. Bei den Strontiumsulfidphosphoren dagegen tritt im allgemeinen nur eine ultraviolette Bande auf, die immer sehr intensiv ist. Eine Ausnahme bilden hier Eisen und Blei, welche noch eine schwache zweite ultraviolette Bande besitzen. Auch im SrS zeigte sich Eisen sehr wirksam und befindet sich sogar unter den wenigen Metallen, die zwei ultraviolette Banden in dem untersuchten Spektralgebiet aufzuweisen haben.

Beim Vergleich der Bandenlagen bei den verschiedenen Grundmaterialien ist bei den ultravioletten Banden ebenfalls eine Verschiebung der Bandenschwerpunkte nach längeren Wellenlängen hin festzustellen, beim Übergang von Calcium- zu Strontiumsulfid, analog der bekannten Verschiebung bei den sichtbaren Banden.[2])

Die bei diesen Untersuchungen zum ersten Male präparierten Phosphore zeigten neben den ultravioletten Banden auch neue sichtbare Banden, die in der Tab. 5 zusammengestellt sind. In dieser Tabelle sind gleichzeitig auch sämtliche schon bekannten sichtbaren Banden der untersuchten Phosphore soweit sie photographisch aufgenommen wurden, ebenfalls eingetragen. Beim Vergleich der so ermittelten Bandenschwerpunkte mit den früher gefundenen Werten ersieht man, daß die photographische Methode zur Bandenbestimmung sich sehr gut eignet. Ferner liefert die photographische Methode Zerlegung in Teilbanden, die bei der direkten Ausmessung nicht ohne photometrische Ausmessung der Banden aufzufinden ist. Ein Beispiel hierfür liefert die blaue β-Bande des CaSCu-Phosphor, die zu $\lambda = 420\,\mu\mu$ festgelegt wurde. Die photographische Methode liefert für die Bande zwei Intensitätsmaxima, bei $\lambda = 403\,\mu\mu$ und $\lambda = 468\,\mu\mu$, deren spektralen

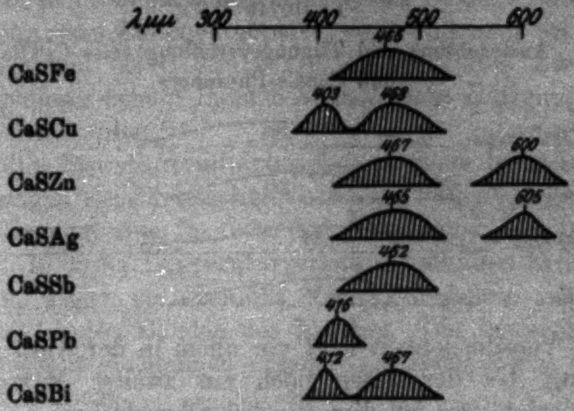
---

1) W. E. Pauli, Ann. d. Phys. 33. S. 765. 1911.

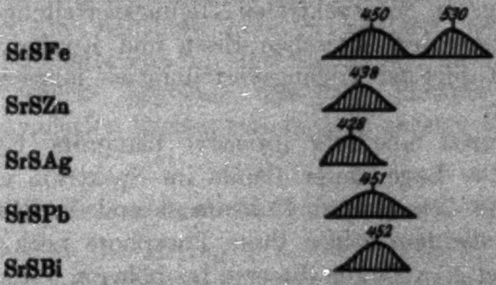
2) P. Lenard, Ann. d. Phys. 31. S. 658. 1910.

Tabelle 5

1. **Calciumsulfidphosphore:**



2. **Strontiumsulfidphosphore:**



Lagen genau mit denen von Hrn. Steinbacher[1]) bei der Messung der Energieverteilung in der CaSCu-Bande schon gefundenen übereinstimmen.

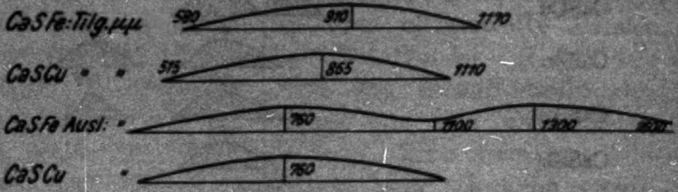
Die CaSFe-Phosphore besitzen eine sichtbare Bande bei $\lambda = 465\ \mu\mu$, deren langwelliges Ende sich bis in das Grün des Spektrums hinein erstreckt. Auch diese sichtbare Bande ist nach allen hierüber gemachten Untersuchungen dem Eisen zuzusprechen, obwohl sie in ihrer Lage mit der α-Bande des Kupfers übereinstimmt. Die Verschiedenheit dieser beiden Banden tritt deutlich in ihren Temperaturlagen und ihren Erregungsverteilungen hervor. Auch Messungen der Ausleuchtung- und Tilgungsverteilungen zeigen verschiedenes Verhalten der beiden Banden[1]), das in der Tab. 6 wiedergegeben ist.

---

[1]) K. Steinbacher, Über die Energieverteilung in Phosphoreszenzbanden. Dissertation Heidelberg 1927. S. 17.

Tabelle 6

Ausleuchtung und Tilgungsverteilung eines CaSFe- und CaSCu-Phosphors



Die Verschiedenheit liegt vor allem in der Ausleuchtungsverteilung, bei der Eisen noch ein zweites Maximum bei 1300 $\mu\mu$ zeigt. Es ist dies die bei allen bisher untersuchten Phosphoren am weitesten ins Ultrarot reichende Ausleuchtungsverteilung. In den spektralen Tilgungsverteilungen zeigen sich auch Unterschiede zwischen Eisen und Kupfer. So liegt bei Eisen der Gipfel der Tilgungsverteilung bei längeren Wellen als bei Kupfer.

CaSZn besitzt eine sehr intensive blaugrüne Bande, bei $\lambda = 468\ \mu\mu$. Die Lage dieser Bande im Spektrum entspricht der bereits von den Herren P. Lenard und V. Klatt[2]) angegebenen. Außerdem zeigen diese Phosphore noch eine rotgelbe Bande bei $\lambda = 600\ \mu\mu$, die erst bei höheren Temperaturen stark hervortritt.

Die CaSAg-Phosphore zeigen mattes blaues Leuchten mit einem Bandenschwerpunkt bei $\lambda = 465\ \mu\mu$, außerdem eine sehr schwache Bande im Rotgelb. Letztere gelangt ebenfalls erst bei hohen Temperaturen zu größerer Intensität und tritt besonders gut bei Li-Zusätzen hervor, entspricht also den von Herren P. Lenard und V. Klatt, 1904 hierüber gemachten Angaben vollkommen.[2])

Bei den blauen Banden der Phosphore CaSBi α und CaSCu β wurde eine Aufteilung in zwei Banden, eine bei etwa 468 $\mu\mu$ und eine violette bei etwa 403 $\mu\mu$ gefunden. Eine Verschiedenheit in den einzelnen für die Phosphoreszenzbanden charakteristischen Eigenschaften konnte nicht aufgefunden werden. Hieraus läßt sich schließen, daß diese beiden Banden Teilbanden eines gemeinsamen Bandenkomplexes sind, und zwar bei CaSBi der α-Bande und bei CaSCu der β-Bande. Durch Ausphotometrierung dieser beiden Banden konnte diese Zerlegung ebenfalls gefunden werden.1)

---

[1]) Diese Untersuchungen wurden von Hrn. Dr. H. Moser im hiesigen Institut ausgeführt und mir zur Veröffentlichung überlassen, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen Dank ausspreche.

[2]) P. Lenard u. V. Klatt, Ann. d. Phys. 15. S. 663. 1904.

Von den Strontiumsulfidphosphoren seien besonders die Strontiumschwefeleisenphosphore erwähnt. Diese zeigen zwei sichtbare Banden, eine im Grün bei 530 $\mu\mu$ und eine im Blau bei 450 $\mu\mu$. In ihrem Temperaturverhalten und ihren Erregungsverteilungen zeigen sie ebenfalls Verschiedenheiten gegenüber den entsprechenden Banden des Kupfers. Die Ausleuchtungs- und Tilgungsuntersuchungen ergaben allerdings keine wesentlichen Unterschiede.

Außer den Ca-Sr-Ba-Sulfidphosphoren wurden noch einige Magnesiumsulfidphosphore wie MgSBi, MgSAg, welche in der Regel nur eine sichtbare Bande2) besitzen, auf ihre ultraviolette Phosphoreszenz hin untersucht, und hierbei zeigte sich das überraschende Ergebnis, daß diese Phosphore überhaupt keine ultravioletten Emissionen in dem untersuchten Spektralgebiet besitzen.

III. Die Temperatureigenschaften der ultravioletten Banden

Wie bereits die Herren P. Lenard und V. Klatt 19043) nachgewiesen haben, ist jede Phosphoreszenzbande fähig, drei von der Temperatur abhängige Zustände, den unteren und oberen Momentzustand mit dem dazwischen liegenden Dauerzustand, einzunehmen. Um diese Temperaturzustände für die ultravioletten Banden ebenfalls festzulegen, wurden die folgenden Untersuchungen angestellt, deren Ergebnisse am Schlusse dieses Abschnittes zusammengefaßt sind. Die Versuchsanordnung hierfür war zur Erregung des Phosphors und zur photographischen Aufnahme seiner Emissionen dieselbe wie bei Zimmertemperatur (vgl. Abschnitt II). Neue Vorrichtungen waren notwendig, um den Phosphor auf die gewünschte hohe oder tiefe Temperatur zu bringen.

---

1) Für CaSBi vgl. **P. Borissow**, Ann. d. Phys. **42**. S. 13. 1913; für CaSCu **K. Steinbacher**, Dissertation. Heidelberg 1927 a. a. O.

2) **Ilsemarie Schaper**, Ann. d. Phys. **85**. S. 939. 1928.

3) **P. Lenard** u. **V. Klatt**, Ann. d. Phys. **15**. S. 425ff. 1904.

Zur Untersuchung bei hohen Temperaturen diente ein elektrisch heizbarer Trog.[1]) Die Temperatur des Phosphors konnte mit Hilfe eines Thermoelementes bestimmt werden.

Die Untersuchungen ergaben, daß oberhalb 100° C alle ultravioletten Banden mit Ausnahme der ersten ultravioletten Bande von CaSPb verschwunden waren. Diese Bande blieb bis gegen 300° C zusammen mit der blauen β-Bande des Bleis vorhanden und nahm an Intensität in gleichem Maße wie die β-Bande ab. Das gemeinsame Verhalten dieser beiden Banden läßt schließen, daß es sich hier um Teilbanden der blauen β-Bande des Bleis handelt, was durch weitere Untersuchungen der Erregungsverteilung bestätigt wurde. Bei Betrachtung des oberen Momentanzustandes der ultravioletten Banden lassen sich dieselben in zwei Gruppen zerlegen, für deren eine der Beginn des oberen Momentanzustandes bei 70° C, für die andere bei 100° C liegt. Eine Zusammenstellung gibt Tab. 7.

Tabelle 7

Beginn des oberen Momentanzustandes der ultravioletten Banden

Phosphor	Banden			
CaSFe	70 ° C	100° C	100° C	70 ° C
CaSZn	100	100	70	—
CaSAg	70	70	70	70
CaSSb	70	70	70	—
CaSPb	100	—	—	—
CaSBi	70	70	—	—
SrSFe	70	70	—	—
SrSZn	100	—	—	—
SrSAg	70	—	—	—
SrSPb	100	70	—	—
SrSBi	70	—	—	—

Für die Untersuchungen bei tiefen Temperaturen wurden Doppelwandgefäße verwandt, bei — 190° C aus Quarzglas, bei — 50° C aus Zinkblech. Letzteres hatte seitlich eine mit einer Quarzplatte bedeckte Öffnung. In der Kältemischung befand sich ein Quarzreagenzrohr, dessen Inneneinrichtung in Fig. 2 wiedergegeben und im folgenden beschrieben ist. Vorgekühlte getrocknete Luftströme verhinderten äußerlich ein Beschlagen der Apparatur.

---

[1]) Wien-Harms, Handb. d. Exp.-Phys.; P. Lenard, F. Schmidt, R. Tomaschek, Phosphoreszenz-Fluoreszenz. I. Teil. 23. S. 46. 1928.

Durch einen Stopfen aus Hartgummi war im Innern des Quarzreagenzrohres exzentrisch ein dünnwandiges Röhrchen aus Quarz angebracht, in dem sich das Präparat *P* befand. Durch zwei weitere Öffnungen führten die Elektroden *EE* in das Quarzrohr. Sie bestanden aus zwei Millimeter starken Drähten, von denen der eine aus Aluminium, der andere aus Zink war. Um auch hier im Inneren des Quarzrohres ein Beschlagen mit Wasserdampf zu verhindern und die durch den Funkenübergang entstehende Wärme möglichst einflußlos auf die Kältemischung zu machen, wurde durch das Quarzrohr während des Versuches dauernd ein vorgekühlter Luftstrom durchgeblasen, der bei *a* durch ein bis auf den Boden der Quarzröhre reichendes Glasrohr eintrat und bei *b* wieder austreten konnte. Der Luftstrom wurde in zwei Schlangenrohren mit Kältemischung vorgekühlt. Jedes schädliche Beschlagen mit Wasserdampf wurde dadurch vermieden. Das Kältebad war bei — 198° C flüssiger Stickstoff, bei — 50° C Kohlensäure mit Alkohol. Bei — 198° C wurde der Luftstrom durch einen Stickstoffstrom ersetzt. Die Dauer der Aufnahmen betrug unter Berücksichtigung der dickeren Quarzmedien bei — 50° C zwei, bei — 198° C drei Stunden.

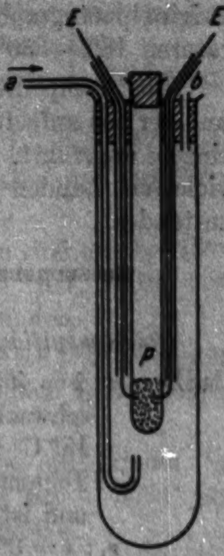


Fig. 2

Das Verlegen der Funkenstrecke in das innere Quarzrohr war nötig, weil die verschiedenen Quarzmedien das für die ultravioletten Banden erregende Licht bereits absorbieren, was durch zahlreiche Versuche nachgewiesen wurde (vgl. Abschnitt 4).

Die bei — 50° C erhaltenen Ergebnisse sind aus der nachfolgenden Zusammenstellung zu ersehen; die bei — 198° C erhaltenen sind folgende: Alle ultravioletten Banden sind mit Ausnahme der ν-Bande des CaSPb-Phosphors bei dieser Temperatur verschwunden. Der Dauerzustand dieser Banden reicht also nicht bis — 198° C herunter. Bei den CaSPb-Phosphoren ergab die erste ultraviolette Bande eine *Auflösung in zwei Schmalbanden*, von denen die längerwellige die größere Intensität hat. Bei

— 50° C und 18° C sind diese beiden Schmalbanden zu einer einzigen Bande verschmolzen, bei höheren Temperaturen zeigt sich der Schwerpunkt wieder etwas nach längeren Wellen innerhalb der Bande verschoben und entspricht der längerwelligen Schmalbande, doch zeigt sich hierbei keine Trennung. Diese zum ersten Male bei den Erdalkaliphosphoren gefundene *Zerlegung von Teilbanden*[1]) *in Unterbanden* (*Schmalbanden oder Linien*) sei durch die Fig. 3, Taf. VI, die eine Reproduktion der Originalphotographien der CaSPb β-Bande bei den Temperaturen 18°, — 50°, — 193° C darstellt, festgehalten.

Die Temperatureigenschaften der ultravioletten Banden und der neu aufgefundenen sichtbaren Banden sind im folgenden einzeln angeführt. Eine bemerkenswerte Eigenschaft der ultravioletten Banden ist der sehr kleine Bereich ihres Dauerzustandes.

Zusammenstellung der Temperatureigenschaften der ultravioletten Banden

Calciumsulfidphosphore:

CaSFe: $\alpha : \lambda = 465\,\mu\mu$. Diese Bande ist bei — 190° C sehr schwach, nimmt mit steigender Temperatur bis 18° C an Intensität sehr stark zu, bei höheren Temperaturen an Intensität wieder sehr rasch ab, und ist bei 200° C bereits verschwunden.

$\nu_1 : \lambda = 399\,\mu\mu$. Die Bande ist von — 50° C bis 70° C vorhanden, sie hat ihre größte Intensität bei 18° C.

$\nu_2 : \lambda = 357\,\mu\mu$, Diese beiden Banden haben nur Dauer
$\nu_3 : \lambda = 314\,\mu\mu$. bei 18° C, sie sind in der Kälte und bei 100° C verschwunden.

$\nu_4 : \lambda = 270\,\mu\mu$ ist eine sehr schwache Bande, die von — 50° C bis etwa 70° C nachleuchtet.

CaSZn $\alpha : \lambda = 469\,\mu\mu$. Die Bande ist bei — 50° C und 18° C mit sehr großer Intensität vorhanden, wird bei höheren Temperaturen schwächer und ist bei 300° C verschwunden.

$\nu_1 : \lambda = 400\,\mu\mu$. Die Bande ist bei — 50° C und 18° C sehr intensiv, aber bei 100° C bereits verschwunden.

---

[1] Über den Begriff der Schmalbanden vgl. Wien-Harms, Handb. d. Exp.-Phys. **23.** I. Teil. S. 607. 1928; Phosphoreszenz-Fluoreszenz (P. Lenard, F. Schmidt, R. Tomaschek).

$\nu_2 : \lambda = 356\ \mu\mu$. Die Bande tritt erst bei 18° C auf und ist bei 100° C bereits verschwunden.

$\nu_3 : \lambda = 317\ \mu\mu$. Die Bande hat Dauerzustand von $-50°$ C bis 18° C und ist bei 70° C verschwunden.

$\gamma : \lambda = 600\ \mu\mu$ ist Hitzebande und tritt erst bei höheren Temperaturen auf, sie besitzt größte Intensität und Dauer bei 200° C.

CaSAg: $\alpha : \lambda = 465\ \mu\mu$ besitzt größte Dauer und Intensität bei 18° C und ist bei 150° C bereits verschwunden; sie ist in der Kälte nicht nachleuchtend.

$\nu_1 : \lambda = 403\ \mu\mu$ hat nur bei 18° C Dauer; sie ist eine sehr schwache Bande.

$\nu_2 : \lambda = 360\ \mu\mu$. Die Bande ist bei $-50°$ C sehr schwach, bei 18° C am intensivsten und bei 70° C verschwunden.

$\nu_3 : \lambda = 317\ \mu\mu$, Die beiden Banden sind nur bei 18° C
$\nu_4 : \lambda = 284\ \mu\mu$. vorhanden, in der Kälte und
Hitze verschwunden.

$\gamma : \lambda = 605\ \mu\mu$ ist eine Hitzebande; sie tritt besonders gut mit Li-Zusatz und bei sehr hohen Temperaturen auf (über 250° C).

CaSSb: $\nu_1 : \lambda = 399\ \mu\mu$, Die Banden haben nur Dauer bei
$\nu_2 : \lambda = 360\ \mu\mu$, 18° C, sie sind bei $-50°$ C und
$\nu_3 : \lambda = 320\ \mu\mu$. 70° C verschwunden.

CaSPb: $\nu_1 : \lambda = 368\ \mu\mu$. Die Bande hat größte Intensität bei $-50°$ C, und bleibt zusammen mit der blauen Bande bis gegen 300° C vorhanden, an Intensität jedoch sehr stark abnehmend. Bei $-190°$ C findet eine Auflösung der Bande in zwei Schmalbanden statt.

$\nu_2 : \lambda = 328\ \mu\mu$ ist sehr schwach und hat nur Dauer bei 18° C.

CaSBi: $\nu_1 : \lambda = 362\ \mu\mu$, Die beiden Banden sind nur bei 18° C
$\nu_2 : \lambda = 321\ \mu\mu$. vorhanden, in der Kälte und
Hitze verschwunden.

Strontiumsulfidphosphore:

SrSFe: $\beta : \lambda = 450\ \mu\mu$. Die Bande hat bei $-50°$ C bis 18° C einige Dauer und verschwindet bei Temperaturen über 100° C.

$\alpha : \lambda = 580\ \mu\mu$ hat größte Dauer und Intensität bei 18° C und bei höheren Temperaturen.

$\nu_1 : \lambda = 377\ \mu\mu$. Die Bande ist von — 50° C bis gegen 70° C vorhanden, sie ist sehr intensiv bei 18° C.

$\nu_2 : \lambda = 314\ \mu\mu$ ist eine sehr schwache Bande, sie hat nur Dauer bei 18° C.

SrSZn: $\nu : \lambda = 382\ \mu\mu$. Diese Bande besitzt von — 50° C bis 18° C ziemlich starke Intensität, sie ist bei 100° C schon verschwunden.

SrSAg: $\nu : \lambda = 378\ \mu\mu$. Diese Bande hat große Intensität bei 18° C, sie ist in der Kälte bei — 50° C sehr schwach und in der Hitze bei 70° C verschwunden.

SrSPb: $\nu_1 : \lambda = 380\ \mu\mu$. Diese Bande besitzt sehr große Intensität bei 18° C, sie ist bei — 50° C schwächer und bei 100° C bereits verschwunden.

$\nu_2 : \lambda = 329\ \mu\mu$ ist eine sehr schwache Bande und hat nur Dauer bei 18° C.

SrSBi: $\nu : \lambda = 377\ \mu\mu$. Diese Bande ist sehr intensiv, sie hat jedoch nur Dauer bei 18° C, und ist in der Kälte und Hitze verschwunden.

IV. Die Erregungsverteilung der ultravioletten Banden

Zur Ermittlung der Erregungsverteilung der ultravioletten Banden wurde das *Verfahren der gekreuzten Spektren von G. G. Stokes*[1]) angewandt: Auf den flächenhaft ausgebreiteten Phosphor wird ein schmales, kontinuierliches Spektrum entworfen und dieses durch ein Spektroskop derart betrachtet, daß es als lineare Lichtquelle an Stelle des Spaltes für das Beobachtungsspektroskop wirkt. Die in vorliegender Arbeit benutzten Apparate für obiges Verfahren seien im einzelnen beschrieben.

Als Lichtquelle zur Erregung wurden Wolframwasserfunken benutzt, deren Spektrum fast kontinuierlich bis zum kürzesten Quarzultraviolett reicht. Die Anordnung und Betriebsweise dieser Lichtquelle war im großen und ganzen dieselbe, wie sie Herr F. Schmidt[2]) bei seinen Untersuchungen über die Dauererregungsverteilungen der Phosphore benutzt hat. Eine Verbesserung in der Betriebsdauer konnte gegenüber der Anordnung von Hrn. F. Schmidt durch Verwendung von Wolfram-[1]) statt Aluminium- oder Magnesiumelektroden erzielt werden. Wolfram zerstäubt während der Funkenentladungen im Wasser viel weniger als Aluminium, wodurch der Abstand der Funkenelektroden bei Benutzung von Wolfram als Elektrodenmaterial viel längere Zeit erhalten bleibt als bei Benutzung von Aluminium. Mit den Wolframelektroden konnte eine Betriebsdauer von drei Stunden ohne irgendwelche Nachstellungen erreicht werden, was bei Aluminium nur ungefähr 10 Minuten möglich war.

---

[1]) G. G. Stokes, Pogg. Ann. Ergänzungsband 4. S. 177–344. 1854 und 96. S. 522. 1855.

[2]) F. Schmidt, Ann. d. Phys. 63. S. 273ff. 1920; auch Handb. d. Exp.-Phys. 23. I. Teil. S. 67. 1928.

Zur Herstellung des reellen Spektralbildes, dem der Phosphor zwecks Erregung ausgesetzt werden mußte, wurde ein großer Ultraviolett-Spektralapparat nach Lenard[2]) benutzt. Wie stets wurde bei diesem Spektralapparat zur Erzielung großer erregender Lichtstärken die Unterwasserfunkenstrecke an die Stelle des Spaltes gesetzt.[2]) Da bei den Unterwasserfunken das Spektrum entsprechend deren Kürze schmal ausfällt, bietet das Arbeiten ohne Spalt für die Zerlegung der Emission des Phosphors im gekreuzten Spektrum große Vorteile. Der Spektralapparat und der Unterwasserfunken wurden so angeordnet, daß das erregende Spektrum von oben auf den nahezu horizontal liegenden Phosphor fiel.

Letzterer befand sich feingepulvert, mit ebengedrückter Oberfläche in einem Aluminiumschiffchen, welches auf einem Tischchen ruhte, das in seiner Neigung horizontal verstellbar war. Durch diese Stellvorrichtung konnte das erregende Spektrum in allen seinen Teilen auf die Phosphorfläche scharf eingestellt werden. Neben dem Aluminiumschiffchen befand sich eine Millimeterskala, die zur Feststellung der Wellenlängen der Erregungsstellen diente. Auf das auf dem Phosphor liegende schmale Spektralbild des Unterwasserfunkens wurde der schon in Abschnitt II genannte Quarzspektralapparat mit Lichtbildeinrichtung derart eingestellt, daß das Spektralbild an die Stelle seines Spaltes kam, wie es die Methode der ge-

---

1) Diese Elektroden wurden von der Firma Osram, Berlin, zur Verfügung gestellt, wofür ihr auch an dieser Stelle nochmals gedankt sei.

2) P. Lenard, Ann. d. Phys. 31. S. 643. 1910 und Wien-Harms, Handb. d. Exp.-Phys.; P. Lenard, F. Schmidt, R. Tomaschek, Phosphoreszenz-Fluoreszenz. I. Teil. 23. S. 69. 1928.

kreuzten Spektren verlangt. Um von der Phosphorfläche reflektiertes falsches Licht vom Beobachtungsspektrographen fernzuhalten, wurde der Phosphor mit einem matten schwarzen Papierstreifen bedeckt, der einen der Breite und Länge des Erregungsspektrums angepaßten Spalt besaß. Das erregende kontinuierliche Spektrum konnte über die Phosphorfläche verschoben werden, so daß jeder beliebige Bereich derselben zur Beobachtung gelangen konnte.

Auf der lichtempfindlichen Platte des Quarzspektrographen bildeten sich nach einer längeren Erregung des Phosphors die Dauererregungsstellen seiner Banden in der Richtung des Spektrographenspaltes ab und zwar nebeneinander gemäß der Wellenlänge der einzelnen Bandenörter. Um die Wellenlänge der einzelnen Dauererregungsstellen festzulegen und gleichzeitig die Dauererregungsverteilungen der verschiedenen auftretenden Banden voneinander trennen zu können, war es nötig, die Erstreckung der beiden zueinander senkrechten Spektren in Wellenlängen anzugeben. Zu diesem Zwecke waren in das Tischchen, das den zu untersuchenden Phosphor trug, neben der Millimeterskala zwei feine Löcher in einem Abstande voneinander gebohrt, der so groß war wie das zur Beobachtung bestimmte Spektralgebiet. Beide Löcher wurden von einer unter dem Tischchen angebrachten Quecksilberbogenlampe beleuchtet. Vor jeder Aufnahme der Erregungsverteilung wurde das Aluminiumschiffchen mit dem Phosphor entfernt und eine kurze Zeit lang das von den beiden Löchern ausgehende Licht des Quecksilberbogens auf die Platte des Spektrographen wirken gelassen. Die Bilder dieser beiden kleinen Löcher zeichneten sich auf der Platte als kleine Punkte ab und zwar, da die Entfernung dieser gerade den in die Kamera fallenden Bereich ausmachte, an den Rändern der Platte. Der Abstand dieser beiden Punkte gewährleistete eine genaue Festlegung des in Wellenlängen bekannten Spektralbereiches auf der Platte und somit die Ausmessung der einzelnen d-Stellen. In der senkrechten Richtung dazu bildeten sich die einzelnen Punkte der beiden Löcher entsprechend den Wellenlängen der Quecksilberlinien ab, wodurch die Identifizierung der einzelnen Banden der Phosphore gesichert war.

Der Bereich in Wellenlängen, welcher für eine Aufnahme in Frage kam, war durch die Öffnung des Kollimatorrohres des Spektrographen beschränkt und betrug etwa 100 $\mu\mu$. Daher wurden die Aufnahmen in zwei Bereichen gemacht; bei dem ersten reichte der Spektralbezirk des erregenden Lichtes von $\lambda = 400$ $\mu\mu$ bis $\lambda = 300$ $\mu\mu$, bei dem zweiten von $\lambda = 300$ $\mu\mu$ bis etwa 220 $\mu\mu$.

Die Eichung des Spektrums erfolgte mittels der Luftlinien des Aluminium- und Magnesiumfunkens und zwar derart, daß diese in $\mu\mu$ genau bekannten Linien auf einen an Stelle des Phosphors befindlichen Bariumplatincyanürschirm durch Fluoreszenzwirkung sichtbar gemacht wurden, und somit ihre Lage durch die neben dem Phosphor angebrachte Skala genau festgelegt werden konnte. Durch graphische Auftragung dieser Werte erhält man eine Kurve, die die zu jedem Skalenwert zugehörige Wellenlänge direkt abzulesen erlaubt. Eine Eichung mit dem Wolframluftfunken war nicht möglich, da Wolfram in diesem Spektralbereich durch seine sehr zahlreichen Linien ein schon fast kontinuierliches Spektrum liefert und außerdem diese Linien sehr geringe Intensitätsunterschiede besitzen. Da der Unterwasserfunke fest in die Versuchsanordnung eingebaut war, konnte eine Auswechslung der Elektroden ohne Gefahr einer Verschiebung erfolgen, was durch zahlreiche Kontrollversuche nachgeprüft wurde. Die Eichung erfolgte zu Beginn einer Aufnahmeserie und wurde zwischendurch wiederholt nachgeprüft.

Da nun, wie anderen Ortes bereits erwähnt (vgl. Abschnitt II), das Nachleuchten der ultravioletten Banden von sehr kurzer Dauer ist, mußte in möglichst kurzer Zeit nach Erregung die Aufnahme erfolgen. Jedoch würde eine einmalige Aufnahme noch nicht zum Ziele führen, da auch die Intensität dieser Banden sehr gering ist. Daher mußte eine Summierung der Abbildungen der Erregungsmaxima auf ein und dieselbe Platte erfolgen. Also war auch hier phosphoroskopische Aufnahme notwendig. Zu diesem Zwecke wurde die in Fig. 4 abgebildete Sektorenscheibe verwandt, deren Konstruktion aus der Figur klar hervorgeht. Diese Scheibe war zwischen der

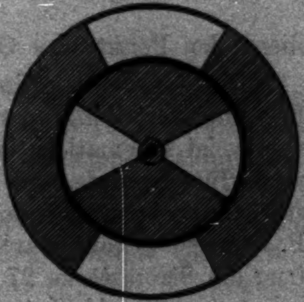


Fig. 4

Phosphorschicht und dem Kollimatorrohr, in einem Abstand von 2 mm von letzterem angebracht, derart, daß die innere Hälfte der Scheibe zum Öffnen und Schließen der Kamera diente, während die äußere Hälfte den gleichen Zweck für das erregende Licht hatte. Der Abstand der inneren und äußeren Öffnungen war nun so gewählt, daß die Kamera sich erst öffnete, wenn die Erregung vollkommen abgeschlossen war und umgekehrt. Außerdem war zwischen den inneren und äußeren Öffnungen noch ein Ring von 3 mm Höhe aufgelötet, um reflektiertes falsches Licht vom Spektrographen fernzuhalten. Die Scheibe wurde von einem Motor getrieben und rotierte mit einer Geschwindigkeit von 2 Umdrehungen in der Sekunde; somit erfolgten in einer Sekunde viermalige Erregung und viermalige Aufnahme. Die Gesamtdauer der Erregungsverteilungfestlegung betrug zwei Stunden.

Die mit dieser Anordnung erhaltenen Aufnahmen hatten das in Fig. 5 gezeigte Aussehen. In der Längsrichtung der Platten bildeten sich die Erregungsverteilungen der einzelnen Banden entsprechend ihren Wellenlängen nebeneinander ab, und dazu senkrecht die einzelnen *d*-Stellen dieser Banden, begrenzt durch die zur Eichung dienenden Punkte des Quecksilberbogens.

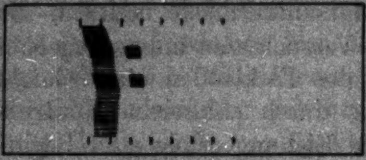


Fig. 5

Die Versuchsanordnung, wie sie zur Untersuchung der Erregungsverteilung der ultravioletten Banden angewandt wurde, ist schematisch in Fig. 6 wiedergegeben. Der Wolframwasserfunke wurde von einem großen, für sehr hohe Primärstärken geeigneten Induktor *I*, der nach Angaben von Hrn. P. Lenard gebaut war[1]), gespeist. Im Primärstromkreis betrug die Stromstärke 27 Weber, die von einer 180-Voltbatterie geliefert wurde. Als Unterbrecher dienten zwei parallel geschaltete Simon-Unterbrecher, die sehr gut und gleichmäßig arbeiteten. *R* ist ein regulierbarer Widerstand, *Wb* ein Strommesser. Im Sekundärstromkreis lag in Serienschaltung mit dem Wolframwasserfunken *Wf* eine Luftfunkenstrecke *Lf*, die für ein gleichmäßiges Arbeiten des Unterwasserfunkens unbedingt erforderlich ist[1]), und eine große Kapazität, bestehend aus zwei großen Leidener Flaschen. Um die in der Primärspule sehr schädlich wirkende Wärme möglichst einflußlos auf den Induktor zu machen, wurde durch 8 Rillen, die sich an dem Rande des Eisenkerns befanden, ein sehr starker Luftstrom hindurchgeblasen; trotzdem war es nötig, nach etwa einstündigem Betrieb eine kurze Pause einzulegen, um eine Beschädigung des Induktors zu vermeiden. Das vom Unterwasserfunken ausgehende Licht durchsetzte nun den Quarzspektralapparat *A* und gelangte spektral zerlegt auf die Phosphorschicht *P*. *Q* ist der bereits genannte Quarzspektrograph. *Sch* ist die rotierende Sektorenscheibe. *Hg* ist die zur Eichung dienende Quecksilberlampe mit ihrer ganzen Betriebsanordnung, *Wb*: Strommesser, *B*: Batterie, *R*: Widerstand usw.

---

[1]) P. Lenard u. C. Ramsauer, Sitzungsber. d. Heidelberger Akademie 1910. I. Teil. S. 5.

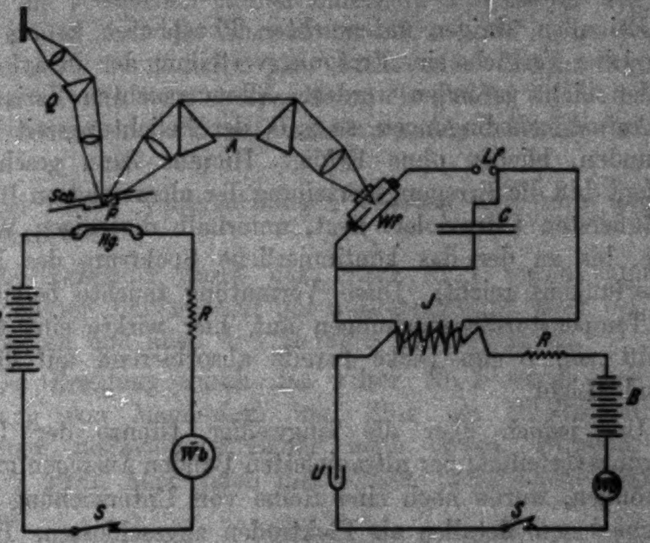


Fig. 6

Die mit dieser Versuchsanordnung angestellten Untersuchungen hatten für die ultravioletten Banden nur bei CaSPb Erfolg, und zwar zeigte sich bei allen Aufnahmen das überraschende Ergebnis, daß die Erregungsverteilung der ersten ultravioletten Bande mit derjenigen der sichtbaren blauen

---

[1] F. Schmidt, Ann. d. Phys. 63. S. 274. 1920.

β-Bande vollkommen übereinstimmt. Die in dem vorangehenden Abschnitte III für diese beiden Banden gefundenen gemeinsamen Temperatureigenschaften und die Ergebnisse der Erregungsverteilungsmessungen liefern zwei wichtige Stützen für den schon anderen Orts angedeuteten Satz, *daß die sichtbare blaue β- und die erste ultraviolette Bande von CaSPb-Teilbanden eines gemeinsamen Bandenkomplexes sind.*

Bei allen übrigen untersuchten Phosphoren konnte trotz zahlreicher Versuche eine Erregungsverteilung der ultravioletten Banden nicht gefunden werden. Alle versuchten Variationen der Aufnahmebedingungen, so z. B. der Belichtungszeit bis zu 6 Stunden, blieben ohne Erfolg. Hieraus kann geschlossen werden, daß die Erregungsverteilung der ultravioletten Banden im äußersten Ultraviolett liegt, unterhalb derjenigen Wellenlänge, bis zu der das kontinuierliche Spektrum des Unterwasserfunkens reicht. Diese Vermutung tauchte bereits bei den Temperaturuntersuchungen auf, hier wirkte eine Quarzschicht von 5 mm Dicke bereits absorbierend auf das erregende Licht.

Um jedoch über die langwellige Grenze der Dauererregungsverteilung der ultravioletten Banden Aussagen machen zu können, wurde noch eine Reihe von Untersuchungen mit verschiedenen Metallen als Elektroden angeschlossen. Hierfür wurden Aluminium, Magnesium und Zink verwandt.

Der diesen Untersuchungen zugrunde liegende Gedanke bestand darin, daß durch Variationen der erregenden Wellenlängen die langwellige Grenze der Erregungsverteilung festgelegt werden konnte. Hierfür eigneten sich die genannten Metalle sehr gut, deren Linien nach Wellenlängen in Tab. 2 bereits angegeben sind. Magnesium und Zink unterscheiden sich in der Hauptsache nur durch die verschiedenen Lagen der einzelnen Linien, während Aluminium sich außerdem noch durch eine sehr intensive Linie bei $\lambda = 237\ \mu\mu$ gegenüber den beiden anderen Metallen auszeichnet. Und in der Tat war es gerade diese Linie, welche über die langwellige Grenze der Erregungsverteilung Aussagen zu machen erlaubte. Sodann wurde noch durch Einschalten von verschiedenen Filtern zwischen Funken und Phosphor das Gebiet der erregenden Wellenlängen weiter eingeengt. Die Filter waren:

1. Die bei allen Aufnahmen verwandte 1 mm dicke planparallele Quarzplatte;

2. eine Kombination von verschiedenen planparallelen Quarzplatten von etwa 5 mm Dicke;

3. eine planparallele Glasplatte von 1 mm Dicke.

Filter Nr. 1 ließ alles erregende Licht gut durch. Nr. 2 nahm die schwachen Linien unterhalb $\lambda = 250\ \mu\mu$ weg und ließ nur die Linie des Aluminiums bei $\lambda = 237\ \mu\mu$ geschwächt noch durch. Nr. 3 nahm alles Licht unter $290\ \mu\mu$ weg. Im übrigen war die Versuchsanordnung die gleiche wie sie bei den Untersuchungen der Bandenemissionen (Abschnitt II) verwandt wurde.

Bei diesen Untersuchungen ergaben sich nun folgende Resultate:

Bei Erregung durch das Filter Nr. 1 waren sämtliche ultravioletten Banden sehr gut ausgeprägt und zwar bei allen Phosphoren und allen drei Metallen als Elektroden.

Bei Erregung durch das Filter Nr. 2 wurde bei Verwendung von Magnesium und Zink als Elektroden nur die erste ultraviolette Bande noch erregt, während Aluminium allein auch noch die übrigen ultravioletten Banden erregte.

Bei Erregung durch das Filter Nr. 3 waren sämtliche ultravioletten Banden verschwunden.

Aus diesen Ergebnissen lassen sich nun folgende Schlüsse ziehen: Die langwellige Grenze für die Erregung der ersten ultravioletten Bande der Erdalkalisulfidphosphore liegt unterhalb $\lambda = 290\ \mu\mu$, die der übrigen ultravioletten Banden unterhalb $\lambda = 250\ \mu\mu$ und zwar dürfte für letztere die Grenze etwa $\lambda = 237\ \mu\mu$ sein. Auf Grund dieser Ergebnisse ist es einleuchtend, daß die Untersuchungen der Dauererregungsverteilungen keine positiven Ergebnisse erbrachten, da die Intensität des erregenden Wolframwasserfunkens bei $\lambda = 250\ \mu\mu$ bereits sehr gering ist und durch die Quarzprismen und Linsen sehr stark geschwächt wird.

An diese Untersuchungen wurden die der Erregungsverteilungen der neu aufgefundenen sichtbaren Banden angeschlossen. Die dazu verwandte Versuchsanordnung ist die gleiche wie bei den Untersuchungen der ultravioletten Banden, nur daß die Ausmessung der einzelnen Dauererregungsstellen durch direkte okulare Beobachtung erfolgte. Zur Bestimmung der Wellenlängen diente die neben dem Aluminiumschiffchen angebrachte Skala. Zur Trennung verschiedener Banden ein und desselben Phosphors wurden, soweit diese nicht durch die verschiedenen Temperaturlagen dieser einzelnen Banden erreicht werden konnte, den Bandenlagen entsprechende Farbfilter verwandt. Hierdurch gelang es, die Erregungsverteilung der sichtbaren Banden festzulegen. Die Ergebnisse sind in Tab. 8 zusammengestellt.

Tabelle 8

Phosphor	Dauererregungsstellen				
	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5
CaSFe	396 $\mu\mu$	354 $\mu\mu$	310 $\mu\mu$	264 $\mu\mu$	—
CaSZn	399	350	319	273	252 $\mu\mu$
CaSZn	406	349	292	—	—
CaSAg	400	338	298	266	—
SrSFe	392	329	280	—	—

In welche Bandenarten[1]) diese Banden einzureihen sind, kann erst dann entschieden werden, wenn die Dielektrizitätskonstanten der betreffenden Phosphore gemessen sind.

Bei den CaSAg-Phosphoren zeigt sich bei sehr hohen Temperaturen eine rotgelbe Bande, doch ist deren Intensität so gering und die Hauptbande noch so stark bei hohen Temperaturen vorherrschend, daß eine Erregungsverteilung für diese Bande nicht festgelegt werden konnte. Hierzu ist zu bemerken, daß die CaSAg-Phosphore auf gute ultraviolette Phosphoreszenz präpariert wurden, so daß für diese rotgelbe Bande sicher andere Herstellungsbedingungen gelten.

V. Zusammenfassende Bemerkungen über die in den Abschnitten I—IV erhaltenen Ergebnisse

Um einen Überblick über die gesamten Bandenemissionen eines bestimmten Erdalkalisulfidphosphors zu geben, sind in der folgenden Tab. 9 alle bisher von den verschiedensten Beob-

---

1) F. Schmidt, Ann. d. Phys. 83. S. 216. 1927.

Tabelle 9

Zusammenstellung aller Emissionsbanden der in dieser Arbeit untersuchten Phosphore

Phosphor	Bande		Maximum $\mu\mu$	Beobachter
CaSFe		α	465	O. Schellenberg 1928
		ν_1	400	,,
		ν_2	359	,,
		ν_3	316	,,
		ν_4	270	,,
CaSCu	α	α_1	(590)	P. Lenard u. V. Klatt 1904[1])
		α_2	515	,,
		γ	610	,,
	β	β_1	470 (468)	,,
				(K. Steinbacher 1927[2])
				O. Schellenberg 1928[3])
		β_2	440	P. Lenard u. V. Klatt 1904[1])
		β_3	430 (403)	,,
				(O. Schellenberg 1928)
CaSZn		α	467	O. Schellenberg 1928
		γ_1	600	,,
		ν_1	400	,,
		ν_2	356	,,
		ν_3	317	,,
CaSAg		α	465	O. Schellenberg 1928
		ν_1	403	,,
		ν_2	360	W. E. Pauli 1911[4])
		ν_3	317	O. Schellenberg 1928
		ν_4	284	,,
CaSSb		γ	ca. 590	P. Lenard u. V. Klatt 1904[1])
		α	540	,,
		δ	515	,,
		β	460	,,
		ν_1	399	O. Schellenberg 1928
		ν_2	368	W. E. Pauli 1911[4])
		ν_3	328	O. Schellenberg 1928
CaSPb		γ	ca. 595	P. Lenard u. V. Klatt 1904[1])
	α	α_1	553	,,
		α_2	531	,,
	β	β_1	ca. 470	,,
		β_2	420	,,
		β_3	368	O. Schellenberg 1928
		ν_1	328	,,

---

1) P. Lenard u. V. Klatt, Ann. d. Phys. 15. S. 225, 425, 633. 1904.

2) K. Steinbacher, Dissertation. Heidelberg 1927, a. a. O.

3) Die in Klammer angegebenen Werte sind von den in Klammer genannten Beobachtern gefunden worden.

4) W. E. Pauli, Ann. d. Phys. 34. S. 739. 1911.

Tabelle 9 (Fortsetzung)

Phosphor	Bande	Maximum $\mu\mu$	Beobachter
CaSBi	γ	595	P. Lenard u. V. Klatt 1904[1]
	β	528	„
	$\alpha \{ \alpha_1$	470 (468)	„ (P. Borissow 1913[2], O. Schellenberg 1928)
	α_2	450	P. Lenard u. V. Klatt 1904
	α_3	443 (404)	„ (O. Schellenberg 1928)
	ν_1	362	W. E. Pauli 1911[3]
	ν_2	321	O. Schellenberg 1928
SrSFe	α	530	O. Schellenberg 1928
	β	450	„
	ν_1	382	„
	ν_2	314	„
SrSZn	α	550	P. Lenard u. V. Klatt 1904[1]
	δ	495	„
	β	420	„
	ν	381	W. E. Pauli 1911[3]
SrSAg	$\alpha \{ \alpha_1$	620	P. Lenard u. V. Klatt 1904[1]
	α_2	550	„
	β	420	„
	ν	376	W. E. Pauli 1911[1]
SrSPb	α	540	P. Lenard u. V. Klatt 1904[1]
	$\beta \{ \beta_1$	470	„
	β_2	440	„
	β_3	410	„
	ν_1	380	W. E. Pauli 1911[3]
	ν_2	329	O. Schellenberg 1928
SrSBi	γ	630	P. Lenard u. V. Klatt 1904[1]
	β	535	„
	$\alpha \{ \alpha_1$	ca. 575	„
	α_2	520	„
	α_3	470	„
	ν	377 (395)	O. Schellenberg 1928 (W. E. Pauli 1911)

achtern gefundenen Banden der in dieser Untersuchung benutzten Erdalkalisulfidphosphore zusammen mit den neu gefundenen sichtbaren und ultravioletten Banden in ihren spektralen Lagen im Gebiete von $\lambda = 700\ \mu\mu$ bis $200\ \mu\mu$

---

1) **P. Lenard** u. **V. Klatt**, Ann. d. Phys. **15.** S. 225, 425, 633. 1904.
2) **P. Borissow**, Ann. d. Phys. **42.** S. 1332. 1913.
3) **W. E. Pauli**, Ann. d. Phys. **34.** S. 739. 1911.

eingetragen; wo eine Zerlegung der Gesamtbande in Teilbanden gefunden, sind die Teilbanden in der Tabelle mitangeführt.

Überraschend beim Anblick der Tabelle ist die große Zahl der Phosphoreszenzbanden eines jeden Phosphors. Das Auftreten der verschiedenen Banden bei einem Phosphor erklärt Hr. P. Lenard[1]) durch die verschiedene Valenzzahl, mit der das wirksame Schwermetallatom in den Zentren an das Gattungsatom gebunden ist, eine Erklärung, die durch Untersuchung der Dauererregungsverteilungen[2]) und des magnetischen Verhaltens der Phosphore wesentlich gestützt wird.[3]) Hiernach ist die für einen Phosphor auftretende Höchstzahl an Banden zu 4 gegeben. Nun ersieht man aber aus Tab. 9, daß diese Zahl durch Auffindung der ultravioletten Banden bei den meisten Phosphoren überschritten ist. Hierfür können verschiedene Annahmen gemacht werden. Einmal wäre es möglich, daß die Bindung der Schwermetallatome an die Zentrenmolekülkette unter Zwischenschaltung eines oder mehrerer Gattungsatome mit verschiedener Valenzbetätigung[4]) erfolgt, wodurch die Anzahl möglicher Banden und Zentren groß wird. Sodann wäre es möglich, daß die zahlreichen einzelnen Banden durch weitere Untersuchungen sich als Teilbanden eines gemeinsamen Bandenkomplexes ergeben und zwar so, daß die einzelnen ultravioletten Banden teilweise zu einem sichtbaren Bandenkomplex gehören, wie dies bei CaSPb bereits nachgewiesen werden konnte, teilweise für sich einen neuen Komplex bilden. Für diese zweite Anschauung erhält man einen guten Aufschluß bei Betrachtung der Temperatureigenschaften der einzelnen Banden, denn gleiche Temperaturlagen lassen darauf schließen, daß die Banden von demselben Zentrum emittiert werden. Natürlich würde Übereinstimmung in den Dauererregungsverteilungen diese Schlüsse aus den Temperatureigenschaften noch besser stützen. Über die Erregungsverteilungen ist jedoch bis jetzt noch nichts Näheres auszusagen, dagegen finden sich bei Betrachtung der Temperaturlagen sehr bemerkenswerte Übereinstimmungen, die zu einigen hier in folgendem gemachten Annahmen berechtigen. Zur Veranschaulichung der Ähnlichkeit in dem Temperaturverhalten der einzelnen ultravioletten Banden dient die folgende Tab. 10. In ihr sind für die einzelnen ultravioletten Banden die obere Temperaturgrenze und die mutmaßliche untere Temperaturgrenze ihres Dauerzustandes eingetragen.

---

[1]) P. Lenard, Ann. d. Phys. 31. S. 668. 1910.

[2]) F. Schmidt, Ann. d. Phys. 83. S. 213. 1927.

[3]) E. Rupp, Ann. d. Phys. 78. S. 548. 1925.

[4]) P. Lenard, „Ausleuchtung und Tilgung III". Heidelberg 1918. S. 75 (Winter).

Tabelle 10

Phosphor		Banden			
		ν_1	ν_2	ν_3	ν_4
CaSFe	a:	70	100	100	70
	b:	– 50	18	18	– 50
CaSZn	a:	100	100	70	—
	b:	– 50	18	– 50	—
CaSAg	a:	70	70	70	70
	b:	– 50	18	18	18
CaSSb	a:	70	70	70	—
	b:	18	18	18	—
CaSPb	a:	100	—	—	—
	b:	18	—	—	—
CaSBi	a:	70	70	—	—
	b:	18	18	—	—
SrSFe	a:	70	70	—	—
	b:	– 50	18	—	—
SrSPb	a:	100	70	—	—
	b:	– 50	18	—	—

a: Beginn des oberen Momentzustandes.
b: Tiefste Temperatur, bei der die ultravioletten Banden im Nachleuchten eben noch vorhanden sind.
Die Zahlen geben die Temperatur in C° an.

Man ersieht aus dieser Tabelle sofort, daß die verschiedenen ultravioletten Banden gruppenweise in der Temperaturlage ihres Dauerzustandes Übereinstimmungen aufweisen.

So wäre möglich, daß bei den CaSFe-Phosphoren zwei Bandenkomplexe anzunehmen sind, zu deren einem die erste und vierte ultraviolette Bande, zu deren anderem die zweite und dritte ultraviolette Bande gehören. Bei den CaSZn-Phosphoren könnte man wiederum zwei Komplexe unterscheiden, einer von ihnen wäre die erste ultraviolette Bande, zum zweiten Komplex gehören die zweite und dritte ultraviolette Bande. Bei den beiden Banden ν_2 und ν_3 dieses Phosphors zeigten sich Schwankungen der Intensitäten, die stark abhängig von der jeweiligen Temperatur des Phosphors waren, und zwar derart, daß die ν_2-Bande bei hohen Temperaturen intensiver als ν_3, während hingegen bei tiefen Temperaturen ν_3 intensiver war als ν_2. Bei 18° C sind beide Banden ziemlich gleich intensiv, so daß keine Intensitätsunterschiede festgestellt werden konnten. Diese Erscheinung der relativen Intensitätsänderung der einzelnen Teilbanden in Abhängigkeit von der Temperatur findet sich auch sonst bei vielen Phosphoren.[1] Auch die ultravioletten Banden der CaSAg-Phosphore sind wiederum in zwei Komplexe zu teilen; den ersten würde die erste ultraviolette Bande bilden und den zweiten die übrigen ν-Banden.

Bei den CaSSb käme ein Komplex für alle drei ν-Banden in Frage, ebenso für die beiden ultravioletten Banden von CaSBi. Bei CaSSb könnte vielleicht auch im sichtbaren Gebiet die α- und δ-Bande einen Bandenkomplex bilden, wodurch auch hier die Höchstzahl 4 nicht überschritten wäre.

Bei den CaSPb-Phosphoren hat sich schon erwiesen, daß die erste ultraviolette Bande zu dem Bandenkomplex der blauen β-Bande gehört, es käme also für die zweite ultraviolette Bande ein weiterer Komplex in Frage.

Bei den SrSFe- und SrSPb-Phosphoren muß man für beide ultravioletten Banden verschiedene Komplexe annehmen, ebenso für die einzelnen anderen ultravioletten Banden der SrS-Phosphore.

Diese Zusammengehörigkeit ultravioletter Banden muß durch weitere Untersuchungen, besonders der Dauererregungsverteilungen, gestützt werden und, wenn sie sich als richtig erweist, würde sie die Anschauung, daß die Höchstzahl der Banden eines Phosphors die Zahl 4 nicht übersteigt, bestätigen.

Ein bemerkenswertes Ergebnis des Abschnittes über die Herstellung der Phosphore mit ultravioletten Banden ist die sehr geringe Metallmenge, die zur Hervorbringung guter ultravioletter Emissionen erforderlich ist. Nach den Vorstellungen Hrn. P. Lenards[2]) über die Emissionszentren der Phosphore bilden sich in der Regel bei unternormalen Phosphoren nur jeweils die Zentren aus, die die Hauptbande des Phosphors emittieren. Erst bei Zugabe von größeren Metallmengen werden auch die Zentren ausgebildet, die den verschiedenen anderen Banden eines Phosphors zugehören. Der Aufbau eines Zentrums ist durch die Molekularformel $Ca_m\,S_n\,M_z$ (M-Metall) wiedergegeben, worin m und n voneinander nur sehr wenig verschieden, aber sehr groß sein können, während z nur 1 oder 2 beträgt. Für die Hauptbanden kämen also Zentren mit nur einem Metallatom in Frage. Da die ultravioletten Banden noch weniger Metall benötigen als die Hauptbanden, muß man auch für sie nur ein Metallatom im Zentrum annehmen, allerdings in anderer Bindung als bei den Hauptbanden. Daß die ultravioletten Banden bei größeren Metallmengen verschwinden, liegt jedenfalls darin begründet, daß bei viel Metall im Phosphor eine Menge unverarbeiteter Metallatome im Füllmaterial vorhanden ist, die das die ultravioletten Banden erregende kurzwellige Licht absorbieren und so das Erscheinen der Banden verhindern. Die Zentren der ultravioletten Banden sind also auch bei größeren Metallmengen im Phosphor vorhanden, werden aber nicht zur Lichtemission erregt.

---

[1] P. Lenard u. V. Klatt, Ann. d. Phys. 1904. Tabelle 3 und S. 454; Wien-Harms, Handb. d. Exp.-Phys. 23. P. Lenard, F. Schmidt, R. Tomaschek, Phosphoreszenz und Fluoreszenz I. Teil. 1928.

[2] P. Lenard, Ann. d. Phys. 31. S. 667. 1910.

Die stets beobachtete kurze Dauer und die äußerst kurzwellige Erregungsverteilung der ultravioletten Banden macht wahrscheinlich, daß sie in der Hauptsache durch den Ultraviolettprozeß¹) , der auch bei den sichtbaren Banden nur kurzdauerndes Nachleuchten hervorruft, erregt werden. Dafür spricht auch die schon von Hrn. W. E. Pauli²) gefundene bessere Erregbarkeit der ultravioletten Banden durch Kathodenstrahlen³) als durch Licht.

Eine wichtige Frage, die bei den vorliegenden Untersuchungen aufgetreten ist, ist die, ob die zahlreichen ultravioletten Banden überhaupt dem zugesetzten Metalle zugehören oder ob sie etwa dem Füllmaterial zuzurechnen sind. Diese Frage kann hier eindeutig beantwortet werden. Durch Versuche bei der Herstellung der Phosphore hat sich nämlich ergeben, daß metallfreie Präparate keine ultravioletten Banden

---

1) P. Lenard, Ann. d. Phys. 31. S. 646. 1910.

2) W. E. Pauli, Ann. d. Phys. 34. S. 753. 1911.

3) Über Zusammenhänge zwischen UV-Prozeß und Erregung durch Kathodenstrahlen, vgl. R. Stadler, Ann. d. Phys. 80. S. 749. 1926.

besitzen. Wohl findet man eine schwache ultraviolette Bande bei metallfreiem Phosphor, aber diese Bande muß den Eisenverunreinigungen zugeschrieben werden; denn sonst dürfte sie nicht verschwinden, wenn geringste Mengen Kupfer hinzugefügt werden, welches bekanntlich keine ultraviolette Emission besitzt. Es sind also auch für die ultravioletten Banden geringe Mengen eines Schwermetalles erforderlich. Auch zeigen die einzelnen ultravioletten Banden der verschiedenen Schwermetalle in Phosphoren gleicher Zusammensetzung unter sich Verschiedenheiten in ihren spektralen Lagen und ihren Temperatureigenschaften; sie müssen also vom Metall und nicht vom Füllmaterial emittiert werden.

Schließlich sei noch die Beeinflussung des Abklingens der sichtbaren Phosphoreszenzbanden durch gleichzeitiges Vorhandensein ultravioletter Banden besprochen. Die ultravioletten Banden sind zusammen mit den sichtbaren vorhanden, wenn der Phosphor vor der Abklingungsmessung mit dem vollen Lichte einer Quecksilber- oder Eisenbogenlampe ohne Benutzung von Glasmedien zwischen Lampe und Phosphor erregt wurde. Die Beeinflussung des Abklingens der sichtbaren Banden durch ultraviolette Banden kann von verschiedener Art sein. Einmal können bei der Abklingungsmessung die ultravioletten Banden mit den sichtbaren Banden auf die lichtelektrische Zelle wirken, wenn nicht durch genau abgepaßte Filter die zu messende sichtbare Bande spektral ausgeblendet wird. Es wird in diesem Falle die Summe der Abklingungen der sichtbaren und ultravioletten Banden gemessen, jedoch nur in den ersten Zeiten kurz nach der Erregung, da die ultravioletten Banden allgemein nur von kurzer Dauer sind. Sodann können die ultravioletten Banden auf die sichtbaren Banden erregend wirken. Dadurch wird die Abklingung der sichtbaren Banden verlangsamt. Diese Beeinflussung wird am stärksten sein, wenn die spektralen Lagen der ultravioletten Banden mit denen der Dauererregungsstellen der sichtbaren Banden übereinstimmen. Auch hier ist die Beeinflussung wegen der kurzen Dauer der ultravioletten Banden nur kurze Zeit nach Schluß der Erregung zu erwarten. Schließlich können die ultravioletten Banden noch tilgend auf die sichtbaren Banden wirken, da die Tilgungsverteilungen der sichtbaren Banden im Ultraviolett sehr stark ansteigen.

Zusammenfassung

In vorliegender Arbeit sind die ultravioletten Emissionen der Erdalkalisulfidphosphore eingehend untersucht worden und dabei wurden folgende Ergebnisse erhalten:

I. Es wurden die Herstellungsbedingungen der Erdalkalisulfidphosphore mit ultravioletten Banden untersucht und dabei gefunden, daß für gute ultraviolette Emissionen nur ganz geringe Metallmengen verwandt werden dürfen. Bei großem Metallgehalt können sich ihre Zentren wohl ausbilden, werden aber durch Absorption des erregenden Lichtes nicht erregt (Abschnitt I und V).

II. Die Phosphoreszenzfähigkeit (Abschnitt I) des Eisens im Calcium- und Strontiumsulfid wird nachgewiesen, die des Zinks im Calciumsulfid eingehend untersucht.

III. Auch bei den im sichtbaren Spektralgebiet als gut wirksam bekannten Metallen wird gute ultraviolette Emission aufgefunden in Übereinstimmung mit Hrn. W. E. Pauli (Abschnitt II).

IV. Analog der bekannten Verschiebung der sichtbaren Phosphoreszenzbanden nach längeren Wellen hin beim Übergang vom Calcium- zu Strontium- zu Bariumsulfid konnte dasselbe für die ultravioletten Banden gefunden werden (Abschnitt II).

V. Die Temperaturlagen der neu gefundenen ultravioletten Banden wurden festgelegt (Abschnitt III).

VI. Die ultraviolette Bande $\lambda = 368\ \mu\mu$ des CaSPb-Phosphors ergab sich als Teilbande der bekannten blauen β-Bande (Abschnitt III und IV).

VII. An dieser Bande wird zum ersten Male bei einem Calciumsulfidphosphor die Zerlegung in Schmalbanden oder Linien bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs aufgefunden (Abschnitt III).

VIII. Die langwelligen Grenzen der Dauererregungsverteilung der ultravioletten Banden konnten ermittelt werden. Es ergab sich allgemein für die erste ultraviolette Bande etwa $280\ \mu\mu$ als Grenze, für die übrigen $237\ \mu\mu$ (Abschnitt IV).

IX. Die spektrale Lage, die Temperatureigenschaften, und Erregungsverteilungen der *neu aufgefundenen sichtbaren* Banden wurden festgelegt (Abschnitt II—IV).

Diese Arbeit wurde im Radiologischen Institut der Universität Heidelberg auf Anregung und unter Leitung von Hrn. Prof. Dr. F. Schmidt ausgeführt.

Meinen hochverehrten Lehrern, Hrn. Geheimrat Professor Dr. P. Lenard und Hrn. Prof. Dr. F. Schmidt spreche ich meinen herzlichsten Dank aus für die große Anteilnahme und fördernden Ratschläge, die sie dieser Arbeit angedeihen ließen.

(Eingegangen am 8. August 1928.)

---

5. *Nachtrag zu unserer Arbeit: Über Dielektrizitätskonstanten von Elektrolytlösungen*[1];

von H. Hellmann und H. Zahn

Hr. Giebe[2]) war so freundlich, uns darauf aufmerksam zu machen, daß der Einfluß des „Nullausschlages" — den wir als Dissonanzausschlag bezeichnet und zur Erklärung der Diskrepanz zwischen unseren Messungen und denen der Herren Walden, Ulich und Werner herangezogen haben — auf den Verlauf der Resonanzkurve schon früher untersucht worden ist, was uns leider entgangen war. Die dort angegebenen Mittel zur Beseitigung des Nullausschlages weichen von dem von uns benutzten Verfahren ab und sind vielleicht vielseitiger anzuwenden. Jedenfalls geht auch aus diesen Arbeiten zwingend hervor, daß nur bei Vermeidung der Nullausschlagsstörungen einwandfreie Messungen — in dem hier interessierenden Falle der Dielektrizitätskonstante — nach der Resonanzmethode möglich sind.

Kiel, September 1928.

---

1) H. Hellmann u. H. Zahn, Ann. d. Phys. 86. S. 687. 1928.

2) E. Giebe u. E. Alberti, Jahrb. d. drahtl. Telegraphie u. Telephonie 16. S. 242. 1920, wo noch andere Literatur zitiert ist, sowie E. Giebe u. E. Alberti, Ztschr. f. techn. Phys. 6. S. 100. 1925.

(Eingegangen 1. Oktober 1928)

6. *Über die Natur des aktiven Stickstoffs;*

von H. O. Kneser

(Hierzu Tafel VII)

Welcher elementare Vorgang den am aktiven Stickstoff beobachteten Erscheinungen, insbesondere dem Nachleuchten (Nl.) zugrunde liegt, ist bis heute noch nicht völlig klargestellt. Von den vorgeschlagenen Deutungen dürften die folgenden in Betracht zu ziehen sein:

1. *Molekül*auffassung.[1]) Es wird angenommen, die aktiven Partikeln seien Stickstoffmoleküle, die durch die anregende Entladung in einen energiereichen (etwa 11 Volt), metastabilen Zustand versetzt sind und sich unter Ausstrahlung des Nl.[2]), sei es spontan, sei es infolge einer besonderen Art von Zusammenstößen mit neutralen Molekülen, in tiefere Zustände begeben können:

$$N_2^* \rightarrow N_2 + h\nu$$

oder

$$N_2^* + N_2 \rightarrow 2N_2 + h\nu.$$

Gegen diese Deutung ist einzuwenden, daß die bisherigen Messungen des Abklingens der Nl.-Intensität „bimolekularen“ Verlauf zeigen (vgl. unten), daß Lebensdauern von 100 und mehr Sekunden, wie man sie hier annehmen müßte, höchst unwahrscheinlich sind, und daß Absorption im nachleuchtenden Stickstoff nicht beobachtet wird, während dem Niveauschema zufolge derartige metastabile Moleküle absorbieren müßten.

2. *Atom*auffassung.[3]) Unter der Annahme, daß die aktiven Teile N-Atome seien, wird geschlossen, daß die Entaktivierung,

---

[1]) M. N. Saha u. N. K. Sur, Phil. Mag. 48. S. 421. 1924 u. R. T. Birge, Nature 114. S. 642. 1924.

[2]) Das Spektrum des Nl. besteht bekanntlich nur aus einigen Banden der 1. positiven Gruppe des Stickstoffmoleküls, vorwiegend $\lambda = 5407$, 5805 und 6252 ÅE. — Die Kenntnis dieses Spektrums und vieler Eigenschaften des aktiven Stickstoffs verdanken wir den klassischen Untersuchungen von R. J. Strutt (Lord Rayleigh) und A. Fowler.

[3]) H. Sponer, Ztschr. Physik 34. S. 622. 1925.

also Rekombination zu Molekülen, im Dreierstoß je zweier Atome mit einem neutralen Molekül erfolgt[1]), wobei eines der Moleküle, das neu gebildete oder jener dritte Stoßpartner, die freiwerdende Dissoziationsarbeit aufnimmt und als Strahlung wieder abgibt:

$$N + N + N_2 \rightarrow N_2 + N_2^* \rightarrow 2N_2 + h\nu.$$

Durch die Seltenheit des Auftretens von Dreierstößen wird die unter Umständen minutenlange Dauer des Nl. erklärt; der — freilich nicht mit aller Sicherheit bekannte — Betrag der Dissoziationsarbeit steht mit der zur Anregung der im Nl. ausgestrahlten Banden erforderlichen Energie in Einklang.

Als stärkstes Gegenargument gegen diese Deutung wird geltend gemacht, daß in der das Nl. anregenden Entladung die Atomlinien des sichtbaren und ultravioletten Spektralbereiches durchaus nicht besonders stark auftreten, und daß bei konstant gehaltener Anzahl aktiver Teilchen Erhöhung der Anzahl neutraler Teilchen keine Intensitätssteigerung des Nl. hervorrief.[2]) Der erste Einwand hat wesentlich an Boden verloren durch Experimente von Herzberg[3]), der im Spektrum der anregenden Entladung einige ultrarote Atomlinien in großer Intensität fand; der zweite dagegen ließ starke Zweifel an dem Zutreffen der Atomauffassung aufkommen.

3. Die *kombinierte* Auffassung. In jüngster Zeit haben Cario und Kaplan versucht, der noch bestehenden Schwierigkeiten mit Hilfe einer Verschmelzung und Erweiterung der beiden ersten Auffassungen Herr zu werden.[4]) Hiervon wird der letzte Abschnitt handeln.

Im folgenden wird über Messungen der Nl-Intensität in Abhängigkeit von der Zeit unter verschiedenen Versuchsbedingungen berichtet werden. Derartige Messungen sind mit anderer Methode bereits von E. von Angerer[5]) angestellt

---

1) Das Hinzutreten eines dritten Stoßpartners muß sowohl aus gaskinetischen, wie aus bandentheoretischen Gründen angenommen werden.

2) K. F. Bonhoeffer u. G. Kaminsky, Ztschr. f. phys. Chem. 127. S. 385. 1927. Das beschriebene Experiment wird auch hier als Dreierstoßversuch bezeichnet und ausführlich diskutiert werden.

3) G. Herzberg, Ztschr. Physik 49. S. 512. 1928.

4) G. Cario u. J. Kaplan, Nature 121. S. 906. 1928.

5) E. von Angerer, Phys. Ztschr. 22. S. 97. 1921.

worden, allerdings ohne Variation der Bedingungen, sowie von R. Rudy[1], dessen Publikation jedoch keinerlei quantitative Angaben enthält. Abklingungsmessungen in Röhren, die von aktivem Stickstoff durchströmt wurden, haben A. König[2] und E. J. B. Willey[3] ausgeführt, beide — ebenso wie von Angerer und Rudy — mit dem Ergebnis bimolekularer Abklingung. Die Unsicherheit, die derartigen Messungen wegen der in die Berechnung eingehenden Gasströmgeschwindigkeit und wegen der überwiegenden Wandentaktivierung anhaften, vermieden Bonhoeffer und Kaminsky (a. a. O.) durch einen Kunstgriff und fanden gleichfalls bimolekulare Abklingung des Nl.

Theoretisches

Versucht man die Zeitfunktion zu berechnen, nach der die Entaktivierung bzw. das Abklingen des Nl. erfolgt, so muß man — was in den erwähnten früheren Untersuchungen nicht geschehen ist — berücksichtigen, daß die Gefäßwände unter Umständen in hohem Maße entaktivierend wirken können.[4] Man wird also die Abnahme der Anzahl aktiver Teilchen (n) mit der Zeit (t) gleichzusetzen haben der Anzahl entaktivierender Elementarprozesse pro Zeitelement, unter denen die sich an den Wänden abspielenden durchaus nicht zu vernachlässigen sind. — In der folgenden Rechnung wird n stets als klein gegen N, die Gesamtzahl der vorhandenen Partikeln, angenommen werden.

Nach der *Molekül*auffassung sind die aktiven Teilchen mit metastabilen Molekülen zu identifizieren; es kommen also folgende entaktivierende Elementarprozesse in Betracht:

1. Spontane Rückkehr der metastabilen Moleküle in einen

---

[1] R. Rudy, Phys. Rev. 27. S. 110. 1926.

[2] A. König, Ztschr. f. Elchem. 32. S. 587. 1926. (Diskussionsbemerkung); Verhdlg. d. Dtsch. Phys. Ges. 9. S. 10. 1928.

[3] E. J. B. Willey, Journ. Chem. Soc. S. 1620. 1928

[4] G. Herzberg konnte z. B. durch Ausheizen des Gefäßes das Nl. völlig zum Verschwinden bringen (Ztschr. Phys. 46. S. 878 1928), durch Zugabe von geringen Mengen H_2 jedoch wieder in voller Stärke hervorrufen. Ähnliches habe ich gelegentlich beobachtet, als ich die für gewöhnlich zur Kühlung der Gasfalle benutzte CO_2-Äthermischung durch flüssige Luft ersetzte.

tieferen Zustand; die Anzahl dieser Entaktivierungsprozesse pro Zeitelement ist proportional n.

2. Entaktivierung infolge Zusammenstoßes mit einem neutralen Molekül; Anzahl proportional $N \cdot n$.

3. Entaktivierung durch Wandstöße; Anzahl proportional $n \cdot f(N)$, worin $f(N)$ eine mit wachsendem N abnehmende Funktion von N bedeutet.[1]

So gelangt man zu dem Ansatz:

$$-\frac{dn}{dt} = B_1 \cdot n + B_2 \cdot N \cdot n + C \cdot n \cdot f(N), \tag{1}$$

worin B_1, B_2 und C Konstante bedeuten, und zu der Lösung

$$n = n_0 \cdot e^{-[B_1 + B_2 \cdot N + C \cdot f(N)] \cdot t}, \tag{2}$$

wo n_0 der Wert ist, den n zur Zeit $t = 0$ hat.

Ganz gleichgültig nun, ob man die unter 1, 2 oder 3 genannten Prozesse als mit Emission verbunden annimmt: die ausgestrahlte Intensität (J) wird stets proportional n zu setzen sein, $J = \beta \cdot n$. Man kommt somit zu einer Abklingungsfunktion von der Form:

$$\log J = \beta_1 - \beta_2 \cdot t, \tag{3}$$

wobei β_1 und β_2 Funktionen von N sein können.

Nach der *Atom*auffassung sind ebenfalls höchstens drei Arten entaktivierender Elementarprozesse in Rechnung zu setzen:

1. Dreierstöße zwischen zwei aktiven und einem neutralen Teilchen; ihre Zahl ist proportional $n^2 \cdot N$.

2. Doppelstöße aktiver Teilchen an die Wandung; ihre Zahl ist proportional $n^2 \cdot f(N)$.

3. Einfachstöße an die Wandung; ihre Zahl ist proportional $n \cdot f(N)$.[2]

---

[1] Man wird nämlich annehmen müssen, daß die wandnahen Schichten des Volumens an aktiven Partikeln verarmen, und zwar um so stärker, je höher der Druck ist, da dann die Nachlieferung aus dem Innern nur langsam erfolgt. Dies bewirkt Abnahme der Anzahl der Wandstöße mit wachsendem N.

[2] Was mit den Stickstoffatomen an der Wand geschieht, bleibe dahingestellt; jedenfalls muß man — wenn derartige Einfachstöße überhaupt vorkommen — annehmen, daß die Atome an der Wand verbleiben und dort möglicherweise mit adsorbierten Gasresten reagieren.

So ergibt sich der Ansatz:

$$(4)\qquad -\frac{dn}{dt} = A \cdot n^2 \cdot N + C_1 \cdot f(N) n^2 + C_2 \cdot f(N) \cdot n.$$

Er führt zu der Gleichung:

$$(5)\qquad n = \frac{C_2}{\left(A \cdot \frac{N}{f(N)} + C_1 + \frac{C_2}{n_0}\right) \cdot e^{C_2 \cdot f(N) \cdot t} - A \cdot \frac{N}{f(N)} - C_1}.$$

Setzt man nun die Intensität J des Nl. proportional der Anzahl der Dreierstöße ($J = \alpha \cdot A \cdot N \cdot n^2$), so folgt:

$$(6)\quad \frac{1}{\sqrt{J}} = \frac{1}{\sqrt{\alpha A N}} \cdot \frac{1}{C_2}\left[\left(A \cdot \frac{N}{f(N)} + C_1 + \frac{C_2}{n_0}\right) \cdot e^{C_2 \cdot f(N) \cdot t} - A \cdot \frac{N}{f(N)} - C_1\right].$$

Dieser Ausdruck geht, wenn $C_2 \cdot f(N) \cdot t \ll 1$ ist, über in:

$$(7)\qquad \frac{1}{\sqrt{J}} = \frac{1}{\sqrt{\alpha A N}} \cdot \left[\frac{1}{n_0} + A \cdot N \cdot t + \left(C_1 + \frac{C_2}{n_0}\right) \cdot f(N) \cdot t\right].$$

Das bedeutet: die Kurve, die $\frac{1}{\sqrt{J}}$ als Funktion der Zeit darstellt, nähert sich mit abnehmender Wandentaktivierung (C_2) und mit zunehmendem Druck (N) einer Geraden von der Neigung:

$$(8)\qquad M = \frac{d}{dt}\frac{1}{\sqrt{J}} = \frac{1}{\sqrt{\alpha \cdot A}} \cdot \left[A \cdot \sqrt{N} + \left(C_1 + \frac{C_2}{n_0}\right) \cdot \frac{f(N)}{\sqrt{N}}\right].$$

Nimmt man andererseits auch die Doppelstöße an die Wand als eventuell mit Emission verbunden an, setzt also:

$$J = \alpha A N n^2 + \alpha' \cdot C_1 \cdot f(N) n^2,$$

so wird ceteris paribus der Ausdruck für M etwas komplizierter, nämlich:

$$(8')\quad M' = \frac{1}{\sqrt{\alpha \cdot A \cdot N + \alpha' \cdot C_1 \cdot f(N)}} \cdot \left[A \cdot N + \left(C_1 + \frac{C_2}{n_0}\right) \cdot f(N)\right].$$

Experimentelles

Fig. 1 zeigt die Versuchsanordnung.

Der Stickstoff wurde durch Erhitzen von Natriumazid gewonnen und in der Glaskugel K (Durchmesser 12—20 cm) elektrodenlos zum Leuchten angeregt. Die elektrische Anordnung ist die übliche: W Wechselstromgenerator (50 Perioden, 120 Volt), *J* Funkeninduktor, *F* Funkenstrecke (4—5 cm), *C* zwei Leydener Flaschenbatterien von je etwa 8000 cm und einige Windungen schmalen Al-Bandes um die Kugel. Der Primärstromkreis wurde stets nur für ganz kurze Zeiten, etwa $^1/_2$ Sek., geschlossen; längeres Einschalten erhöht die Intensität des Nl. nicht. Die Reinheit des Stickstoffes wurde öfters mit dem Taschenspektroskop geprüft; es waren stets, auch bei Argonzusatz, nur die charakteristischen Banden des Nl. zu beobachten.

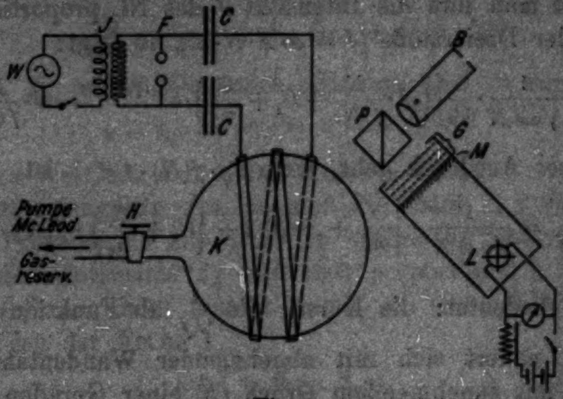


Fig. 1

Zur Photometrierung diente der Lummerwürfel *P*, als Vergleichslichtquelle ein Lämpchen *L*, das mit konstant gehaltener, unternormaler Spannung brannte, hinter einer schwach blau gefärbten Mattscheibe *M*.[1]) Ihre Helligkeit wird im folgenden willkürlich mit 100 bezeichnet werden. Vor ihr konnten verschiedene Graugläser *G* eingeschaltet werden, die mit dem König-Martens-Spektralphotometer geeicht waren und im benutzten Wellenlängenbereich hinreichend konstante Durchlässigkeit zeigten. Beobachtet wird durch eine Blende *B* von kleinerem Durchmesser als die Pupille.

Die Messung geschieht nun in der Weise, daß nach Anregen des Nl. in dem Moment, wo die Intensität gleich 100 ist, eine Stoppuhr in Gang gesetzt, darauf ein Grauglas — etwa von der Durchlässigkeit *d*-Proz. — eingeschaltet, und die Stoppuhr in dem Augenblick angehalten wird, wo die Helligkeit des

---

1) Völlige Farbgleichheit läßt sich natürlich so nicht erzielen, jedoch beeinträchtigt dies die Photometrierung nicht merklich.

Nl. wieder gleich derjenigen der Mattscheibe, d. h. gleich d ist. Durch sechs- bis achtmalige Wiederholung und Mittelwertbildung erhält man derart die Zeit T_d (Fig. 2). Ebenso werden die anderen Punkte bestimmt und endlich auch die Zeit T_0, die vom Moment der Anregung bis zum Erreichen der Intensität 100 verstreicht. Die Extrapolation auf den Anfangswert der Helligkeit des Nl. (J_0) ist naturgemäß sehr unsicher. Der Vorzug dieser Methode ist, daß sie praktisch trägheitslos arbeitet, und daß die etwa ausgestrahlten, nicht dem Stickstoff angehörigen blauen und violetten Banden wegen der für diese Farben viel geringeren Empfindlichkeit des Auges nicht mitgemessen werden.

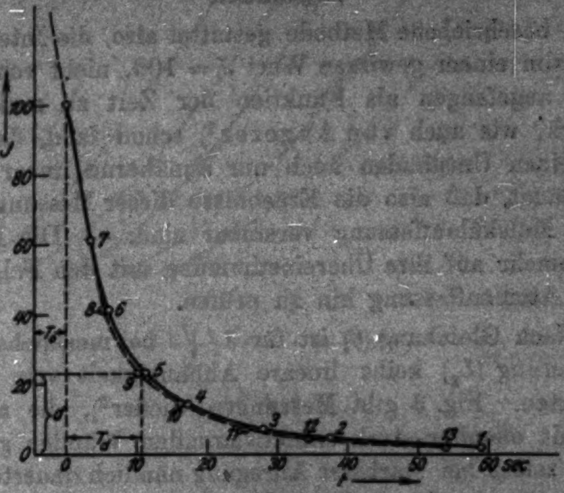


Fig. 2

Zur Aufnahme einer Abklingungskurve von 8 Punkten muß also etwa 60 mal neu angeregt werden. Es ist nicht verwunderlich, daß die Beschaffenheit der Gefäßwände unter so gewaltsamer Behandlung nicht völlig die gleiche bleibt. Dies äußert sich in etwas verändertem Verlauf der Abklingungskurve bei sofort wiederholter Messung (gestrichelte Kurve in Fig. 2). Ich habe daher ausnahmslos derartige Kurven zweimal durchgemessen, und zwar die einzelnen Punkte in der Reihenfolge ihrer Numerierung. Die endgültigen Werte werden durch Mittelung über die Abszissen zueinander gehöriger Punkte (z. B. 1 und 13, 2 und 12 usw.) gewonnen.

Von vornherein habe ich darauf verzichtet, die Beschaffenheit der Wände willkürlich zu beeinflussen, und mich mit der Tatsache der Wandentaktivierung begnügt, ohne ihren wahrscheinlich sehr komplizierten Mechanismus näher zu untersuchen.

Ergebnisse

Die beschriebene Methode gestattet also, die Intensität (J) des Nl. von einem gewissen Wert $J = 100$, nicht vom Beginn des Nl. angefangen als Funktion der Zeit zu messen. Es zeigt sich, wie auch von Angerer[1]) schon fand, daß $\log J$ unter keinen Umständen auch nur annähernd linear von der Zeit abhängt, daß also die Ergebnisse dieser Messungen nicht mit der Molekülauffassung vereinbar sind. — Die Resultate sind nunmehr auf ihre Übereinstimmung mit den Folgerungen aus der Atomauffassung hin zu prüfen.

a) Nach Gleichung (6) ist für $1/\sqrt{J}$ bei merklicher Wandentaktivierung (C_2) keine lineare Abhängigkeit von der Zeit zu erwarten. Fig. 3 gibt Messungen wieder[2]), die an einem Gefäß mit offenbar stark entaktivierenden Wänden gewonnen wurden; selbst bei stärkster Anregung nämlich dauerte das Nl. kaum länger als eine halbe Minute an. Die Kurven weisen in der Tat eine deutliche Krümmung auf; man erkennt hier den Einfluß der e-Potenz (Gl. 6), womit erwiesen ist, daß $C_2 \neq 0$, d. h. daß Entaktivierung durch Einfachstoß an die Wandung erfolgen kann.

b) Auch bei erheblicher Wandentaktivierung müssen die Kurven sich mit wachsendem Druck P bzw. N geraden Linien nähern (Gl. 7). Die 2 mm-Kurve (Fig. 3) zeigt auch schon eine geringere Krümmung als die anderen Kurven. Der Drucksteigerung ist jedoch eine Grenze gesetzt durch die elektrische Anordnung, die in reinem Stickstoff bei Drucken von mehr als 2 mm Hg keine hinreichend kräftig anregende Entladung mehr lieferte. Anders in Stickstoff–Edelgasgemischen: Fig. 4 zeigt Kurven, die in derselben Kugel bei konstantem Stickstoff- und variiertem Argonpartialdruck ge-

---

[1]) E. von Angerer, a. a. O.

[2]) Die Kurven sind in Richtung der Zeitachse beliebig gegeneinander verschoben.

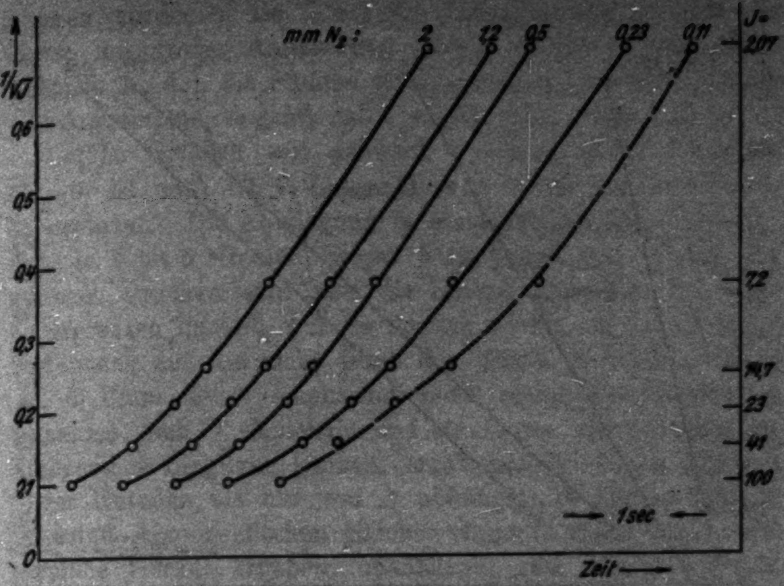

mm N_2:
2
1,2
0,5
0,23
0,11
$1/\sqrt{J}$
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
0
J=
2,07
7,2
14,7
23
41
100
1 sec
Zeit

Fig. 3

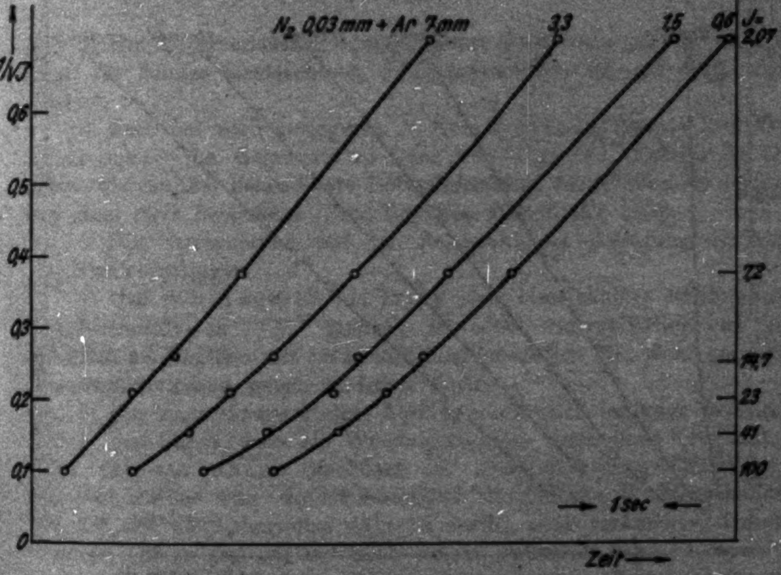

N_2 0,03 mm + Ar 7 mm
3,3
1,5
0,6
$1/\sqrt{J}$
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
0
J=
2,07
7,2
14,7
23
41
100
1 sec
Zeit

Fig. 4

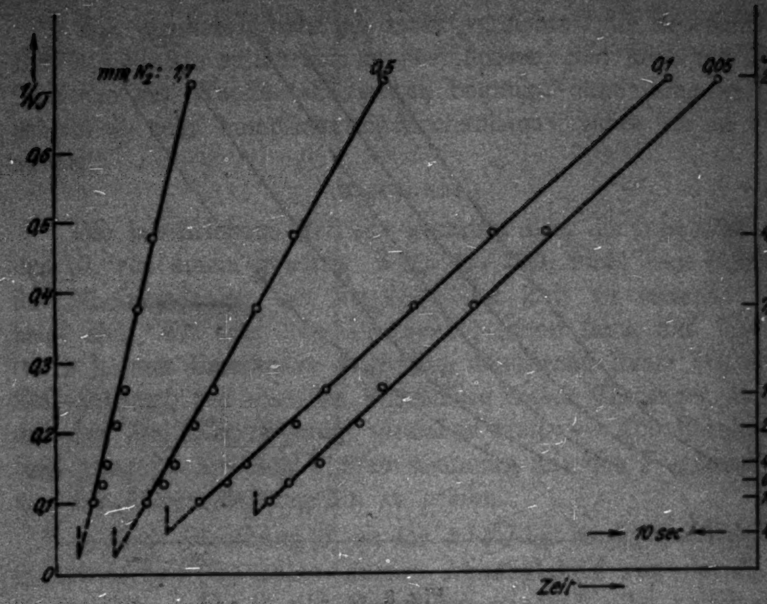

mm N_2: 1,7
0,5
0,1
0,05
$1/\sqrt{J}$
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
0
J_0
2,07
4,4
7,2
14,7
23
41
62
100
400
10 sec
Zeit

Fig. 5

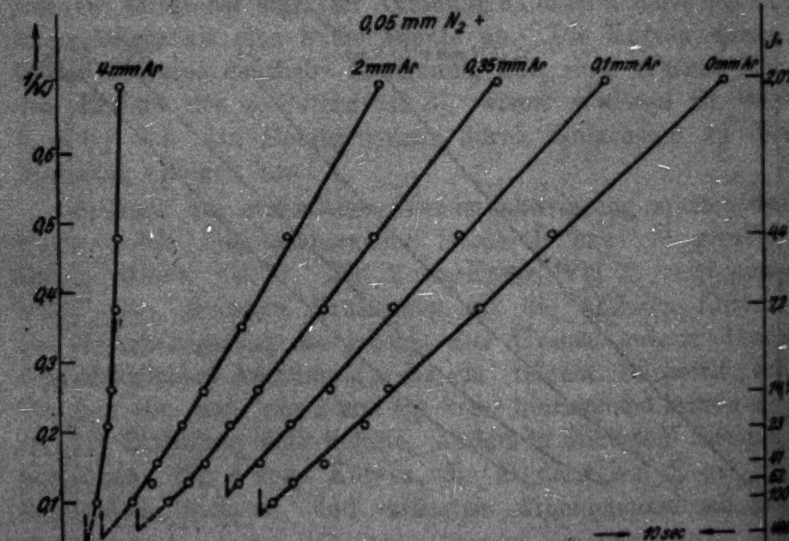

0,05 mm N_2 +
4 mm Ar
2 mm Ar
0,35 mm Ar
0,1 mm Ar
0 mm Ar
$1/\sqrt{J}$
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
0
J_0
2,07
4,4
7,2
14,7
23
41
62
100
400
10 sec
Zeit

Fig. 6

wonnen wurden.1) Bei 7 mm Hg Gesamtdruck2) verläuft die Kurve mit großer Annäherung linear. Hier ist also offensichtlich N, d. i. die Summe aller neutralen Stickstoffmoleküle und Argonatome, so groß, daß $C_2 \cdot f(N) \cdot t < 1$ wird. (Vgl. Gl. 7.)

c) In Gefäßen mit schwach entaktivierenden Wänden ($C_2 \sim 0$) ist nach Gl. 7 Linearität von $1/\sqrt{J}$ von vornherein zu erwarten. Die Abklingung in einer solchen Kugel (das Nl. dauerte 2 bis 5 Minuten) zeigen Figg. 5 und 6.3) Schon bei geringen Drucken sind hier die Kurven innerhalb der Meßfehlergrenzen linear4), nur im Anfang weisen sie z. T. geringe Krümmung auf, die nicht durch den Ansatz (4) erklärt wird.5)

d) Unter der — sicherlich nicht streng zutreffenden — Annahme, daß N_2-Moleküle und Ar-Atome gleicherweise als Stoßpartner fungieren können, ergab sich (Gl. 8) die Neigung dieser Geraden als nur von N abhängig; es sollten sich in Stickstoff-Argongemischen gleichen Gesamtdruckes daher stets parallele Gerade ergeben, unabhängig vom N_2-Partialdruck. Fig. 7 zeigt, daß auch dies annähernd erfüllt ist. Bei extrem kleinen Drucken stellen sich allerdings größere Abweichungen ein, die auf die dann eintretende Inkonstanz von n_0 zurückzuführen sein dürften.

---

1) Für die Überlassung eines Kolbens Argon bin ich der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen, Höllriegelskreuth, sehr zu Dank verpflichtet.

2) Auch bei noch geringeren N_2-Konzentrationen (etwa 2 Promille) konnte ich — im Gegensatz zu Lord Rayleigh — kräftiges Nl. erzielen; die von ihm beobachtete Rotverschiebung der Nl.-Banden machte sich dann stark bemerkbar (Proc. Roy. Soc. 102. S. 457. 1923).

3) Die Extrapolation auf den Zeitpunkt der Anregung ist hier punktiert eingetragen.

4) Daß von Angerer und Rudy *stets* bimolekulare Abklingung, d. h. Linearität von $1/\sqrt{J}$ fanden, ist nicht verwunderlich, da sie sicherlich an Gefäßen mit möglichst langdauerndem Nl., d. h. geringer Wandentaktivierung, gemessen haben dürften.

5) Ein ganz unerwarteter Abklingungsverlauf (anfangs wie die Kurven von Fig. 8, dann ein Wendepunkt und umgekehrte Krümmung) ergab sich nur einmal, nachdem die Apparatur ohne Kühlvorlage evakuiert worden war. Er ist vermutlich auf abnorme Wandbeschaffenheit, die sich möglicherweise während des Nl. noch veränderte, zurückzuführen. Es gelang mir nur noch einmal, diesen Zustand zu reproduzieren, während die anderen, hier wiedergegebenen Kurven jederzeit mit demselben Ergebnis nachgeprüft werden konnten.

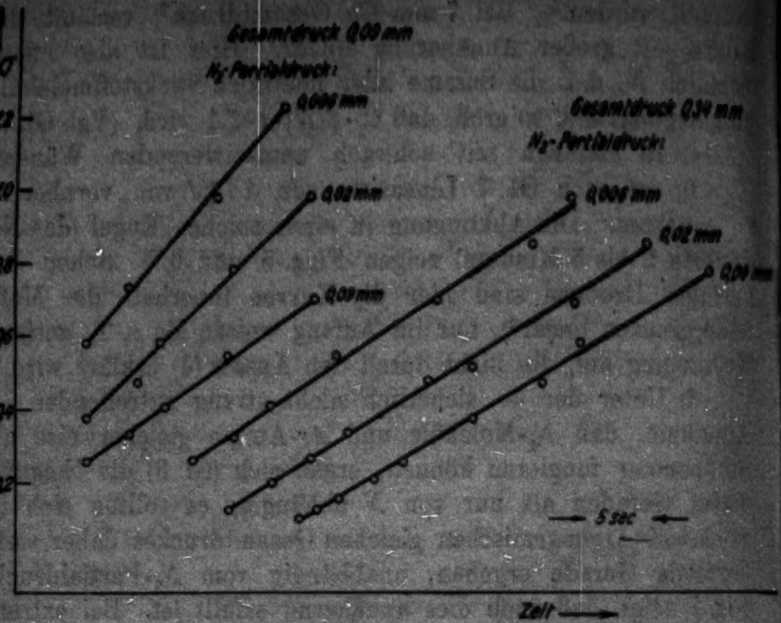


Fig. 7

e) Die Neigung M der Geraden muß — jedenfalls bei hohen Drucken — angenähert proportional $\sqrt{P}$ sein (Gl. 8). Wie Fig. 8 zeigt, ist dies einigermaßen erfüllt. Bei niederen Drucken liegen die Punkte ersichtlich nicht auf einer Geraden durch den Nullpunkt¹), was darauf hindeutet, daß

$$\left(C_1 + \frac{C_2}{n_0}\right)$$

nicht zu vernachlässigen ist. Wandentaktivierung tritt also auch in dieser Kugel auf; jedoch ist nicht zu entscheiden, ob durch einfache

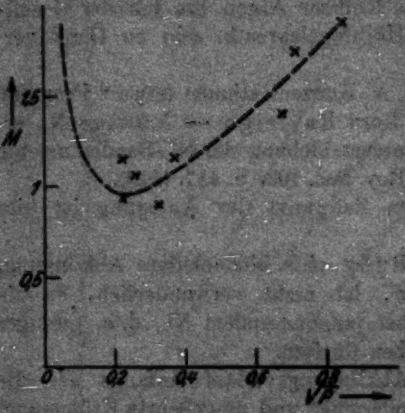


Fig. 8

---

[1] Die eingezeichnete Kurve entspricht der Gleichung:

$$M = 2{,}1\sqrt{P} + 0{,}11\,/\,\sqrt{P}^3,$$

die, wenn $f(N) = \frac{1}{N}$ gesetzt wird, ebenso gebaut ist wie (Gl. 8).

oder Doppelstöße.[1] Ebensowenig läßt sich eine Entscheidung treffen, ob das durch einen Doppelstoß an die Wandung gebildete Molekül die Dissoziationsarbeit unter Ausstrahlung abgibt, oder etwa als kinetische Energie mit sich führt (Gl. 8 oder 8').

Der Dreierstoßversuch

Als eine weitere Folgerung des bisher gut bestätigten Ansatzes (4) war zu erwarten, daß durch Zufuhr neutraler Partikeln (Vergrößerung von N) während des Nl. dessen Intensität gesteigert werden würde, weil dadurch ja die Anzahl der Dreierstöße pro Zeitelement heraufgesetzt wird.

Es wurde zunächst wie gewöhnlich die Abklingung bei geringem Druck gemessen, dann nochmals neu angeregt und wenige Sekunden später im Moment, wo die Nl.-Intensität einen bestimmten Wert passierte, durch Öffnen des Hahnes H (Figg. 1 und 10) frischer, d. h. nicht aktiver Stickstoff zugesetzt; zugleich wurden vier Stoppuhren in Gang gesetzt und unmittelbar danach ein oder alle Graugläser entfernt. Die — natürlich viel schneller erfolgende — Abklingung nach der Druckerhöhung wurde durch sukzessives Einschalten von Graugläsern und Anhalten der Stoppuhren gemessen. Weil die Druckverhältnisse schwer genau zu reproduzieren sind, beruhen diese Meßpunkte nur auf je einmaliger Messung, sind also weniger zuverlässig, als die sonstigen; jedoch dürfte die Fehlergrenze mit ± 1 Sekunde reichlich hoch veranschlagt sein.

Fig. 9 gibt eine solche Messung wieder, die den erwarteten Effekt deutlich aufweist. Die schwache Kurve ist die Abklingung bei 0,05 mm Hg-Druck. Nach Erhöhung des Druckes auf 0,45 mm steigt die Intensität von 25 auf sehr hohe Werte, die nicht gemessen wurden; erst 5 Sekunden später wird die Intensität 62 von größeren Intensitätswerten her passiert.

Qualitativ das gleiche zeigt Abb. 1, Taf. VII. Sie ist in der Weise gewonnen, daß eine dicht vor der Kugel befindliche spaltförmige Blende B (5 mal 50 mm) (Fig. 10) mit Hilfe eines sehr lichtstarken Objektivs O[2]) (Ernostar; 1:1,8; $f = 10{,}5$ cm) stark verkleinert auf die photographische Platte P abgebildet wurde, die vermittelst Motor, Schneckengetriebe und Schlittenführung

---

[1] Denn, wenn auch $C_2 \cdot f(N) \cdot t < 1$ ist, wie die Geradlinigkeit der Kurven beweist, so braucht darum noch nicht $C_2/n_0 < C_1$ zu sein.

[2] Für die leihweise Überlassung des wertvollen Objektivs bin ich der Firma Zeiss-Ikon, Dresden, zu Dank verpflichtet.

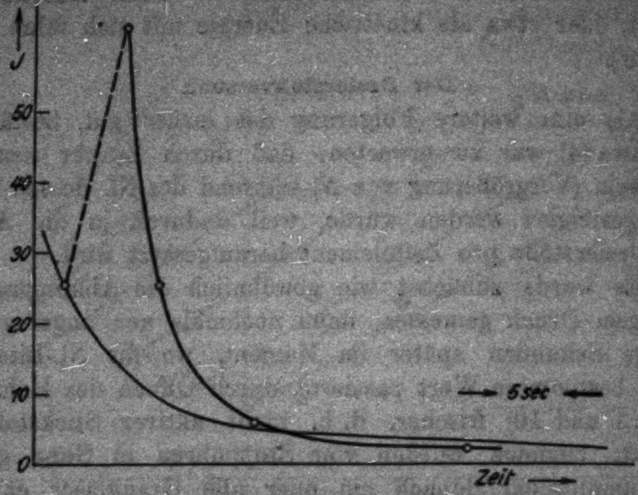


Fig. 9

in ihrer eigenen Ebene und senkrecht zur Spaltrichtung langsam verschoben wurde (etwa 0,8 mm/sec). Wegen der dadurch bedingten kurzen Expositionszeit (etwa 1/3 Sekunde) mußte höchst empfindliches Plattenmaterial zur Verwendung kommen.[1] Um Überbelichtung durch die anregende Entladung zu vermeiden, wurde in diesem Moment das Objektiv stark abgeblendet. — Auf Abb. 1, Taf. VII ist zunächst, bei A anfangend, das Nl. bei geringem Druck aufgenommen; noch nach 20 Sekunden sind Spuren auf der Platte erkennbar. Bei B ist unter gleichen Bedingungen nochmals angeregt und etwa 4 Sekunden später die Druckerhöhung durch unangeregten Stick-

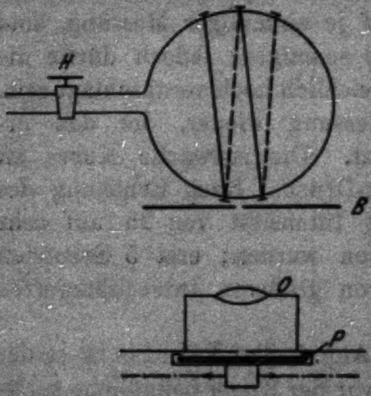


Fig. 10

---

[1] Hauff-Ulcroma; von der Firma Hauff, Feuerbach, freundlichst zur Verfügung gestellt.

stoff vorgenommen; die Aufhellung, die offenbar die Anfangsintensität kurz hinter B übertrifft, ist unverkennbar. Bei C wurde das Nl. unter hohem Druck nochmals photographiert; man erkennt die weit größere Anfangsintensität und schnellere Abklingung.

Ferner habe ich die von **Rayleigh** sowohl wie von **Bonhoeffer** und **Kaminsky** benützte Anordnung (Gaszufuhr durch eine durchlöcherte kleine Gaskugel im Zentrum der großen) kopiert und fand auch hier deutliche, meßbare Aufhellung während $3^1/_2$ Sekunden. Jedoch war der Effekt hier nicht so augenfällig, da zufällig die Wandbeschaffenheit dieses Gefäßes nur relativ kurz dauerndes Nl. zu erzeugen gestattete.

Auch wenn Argon anstatt Stickstoffs zur Druckerhöhung verwandt wurde, trat Aufhellung in merklich derselben Stärke ein.

Gegen die Deutung der Aufhellung als positiv ausgefallenen Dreierstoffversuch könnte eingewandt werden, daß es sich hier nur um lokale Kompression des leuchtenden Gases handele, daß also das Gemisch aus aktiven und nichtaktiven Teilchen infolge des plötzlichen Gaszustromes inhomogen würde, und stellenweise Erhöhung der Anzahl aktiver Teilchen pro Volumeneinheit auftrete. Nun wurde aber beim Photometrieren die Kugel unter 60° gegen die Einströmrichtung anvisiert, beim Photographieren sogar durch eine schmale Blende unter 90° (vgl. Fig. 10), während ein Maximum der Konzentration leuchtender Partikeln, wenn überhaupt, dann gerade in der Einströmrichtung auftreten müßte.[1] Außerdem läßt sich nach der **Einstein**schen Formel[2] vom mittleren Verschiebungsquadrat die Zeit τ abschätzen, nach welcher jede Partikel durchschnittlich einmal die ganze Kugel durchwandert hat:

$$\tau = \frac{d^2 \cdot p}{2D \cdot 760};$$

darin bedeutet d den Durchmesser der Kugel = 18,5 cm, p den Druck nach Zuführung des inaktiven Gases = 0,45 mm Hg und D den Diffusionskoeffizienten für Stickstoff = $0{,}17\ \mathrm{cm}^2\ \mathrm{sec}^{-1}$. So ergibt sich $\tau = 0{,}6$ Sek. Man kann also wohl mit Sicherheit annehmen, daß nach 8 Sek., nach welcher Zeit zufolge Fig. 9 die unmittelbar vor der Druckerhöhung ausgestrahlte Intensität erst wieder erreicht wird, völlige Durchmischung der aktiven und nichtaktiven Teilchen eingetreten ist.[1])

---

[1] Von ungleichmäßiger Helligkeitsverteilung in der Kugel ist auch im Moment der stärksten Aufhellung nichts zu bemerken.

[2] A. **Einstein**, Ann. d. Phys. 17. S. 549. 1905.

Bonhoeffer und Kaminsky, die beim Dreierstoßversuch keine Aufhellung fanden, arbeiteten mit Gas, das aus der Entladung abgepumpt, also wahrscheinlich schwächer aktiviert war, d. h. bei geringeren Nl.-Intensitäten, und setzten das Frischgas möglichst langsam und kontinuierlich durch ein Regulierventil zu. Ich halte es nicht für ausgeschlossen, daß das Auge unter diesen Bedingungen ohne Meßmittel selbst erhebliche Intensitätsänderungen, zumal wenn sie langsam erfolgen, übersieht.

Diskussion der kombinierten Auffassung

Nach der bereits erwähnten kombinierten Auffassung von Cario und Kaplan sind, wie bei der Atomauffassung, Stickstoffatome als die eigentlichen aktiven Partikeln anzusprechen; die Entaktivierung jedoch soll in zwei verschiedenen aufeinanderfolgenden Prozessen vor sich gehen: Zunächst rekombinieren die Atome im Dreierstoß mit einem neutralen Molekül, das dabei in einen metastabilen Zustand der Energie 8 Volt gehoben wird:

$$N_2 + N + N \rightarrow N_2 + N_2^{8\,\text{Volt}}.$$

Während dieses Rekombinationsprozesses werden nun ferner auch metastabile Atome von der Energie 3,6 Volt, für deren Existenz gewisse Anzeichen vorzuliegen scheinen, gebildet[2]), die bei einem weiteren Stoß (2. Art) ihre Energie an das im ersten Prozeß gebildete metastabile Molekül übertragen. Dies erhält dadurch eine zur Anregung der Nl.-Banden hinreichende

---

1) Herr Bonhoeffer, dem ich für wertvolle Diskussionen über diesen Punkt zu Dank verpflichtet bin, ist trotzdem der Ansicht, daß die Aufhellung durch die Inhomogenität des Gemisches bedingt sein könne, und daß bei genügend langsamer Gaszufuhr keine Aufhellung eintreten würde.

2) Wie das geschehen kann, wird nicht weiter erörtert, jedoch ist sicherlich nicht an einen Zusammenstoß dreier Atome gedacht, dem ja auch nur eine verschwindend geringe Wahrscheinlichkeit zuzuschreiben ist. Außerdem wäre dann die Abhängigkeit vom Fremdgasdruck und der positive Ausfall des Dreierstoßversuches unverständlich.

Energie und kehrt unter Emission in den metastabilen Zustand zurück:

$$N_2^{8\,\text{Volt}} + N^{3,6\,\text{Volt}} \rightarrow N_2^{11,6\,\text{Volt}} + N \rightarrow N_2^{8\,\text{Volt}} + N + h\nu .$$

Wird durch Temperaturerhöhung die Schwingungsenergie der metastabilen Moleküle vergrößert, so soll für sie die Möglichkeit bestehen, unter Emission gewisser ultravioletter Banden in den Normalzustand zurückzukehren, wodurch der zweite Prozeß verhindert wird. Es sind dann wohl noch chemische Wirkungen infolge der beim ersten Prozeß freiwerdenden Dissoziationsarbeit zu konstatieren; ein Nl. aber kann nicht mehr auftreten, wie das tatsächlich von Kaplan beobachtet wurde. Ähnlich wird ein Experiment von Willey[1]) gedeutet, der das Nl. durch eine schwache elektrische Entladung unterdrücken, trotzdem aber im nichtleuchtenden Gas chemische Reaktionen, die dem aktiven Stickstoff eigentümlich sind, beobachten konnte.

Eine Rechnung, wie sie (im Abschnitt „Theoretisches“) für die Molekül- und Atomauffassung angestellt wurde, läßt sich für die kombinierte Auffassung nicht ohne weiteres durchführen, weil die Herkunft der metastabilen Atome, die nach dieser Hypothese im aktiven Stickstoff eine wesentliche Rolle spielen, im Dunkel bleibt, und daher auch über ihre Anzahl keine Ansätze gemacht werden können. Überdies müßte man, um die Einwirkung der Wände auf die drei Arten beteiligter aktiver Partikeln in Rechnung zu setzen, noch drei weitere Konstanten einführen, über deren Wert sich von vornherein nichts aussagen läßt. Man weiß also nicht recht, was für eine Abklingungsfunktion überhaupt zu erwarten ist. Soweit sich das jedoch ohne Rechnung übersehen läßt, dürfte sich diese Hypothese mit den hier beschriebenen Messungen (streng bimolekularer Verlauf der Abklingung, Unabhängigkeit vom Stickstoffpartialdruck, positiver Ausfall des Dreierstoßversuches) vielleicht unter der ganz speziellen Annahme vereinbaren lassen, daß bei jedem Elementarprozeß der ersten Art *ein* metastabiles Atom auftaucht; der ganze Entaktivierungsmechanismus ließ sich dann schematisch darstellen durch:

---

[1]) E. J. B. Willey, Nature 119. S. 924. 1927.

$$(N+)N + N + N_2 \rightarrow (N^{\times} +)N_2^{\times} + N_2$$
$$\rightarrow N + N_2^{\times\times} + N_2 \rightarrow N + N_2^{\times} + N_2 + h\nu.$$

Auf jedes emittierte $h\nu$ entfiele demnach — wie bei der Atomauffassung — ein Verlust von zwei aktiven Partikeln.

Im folgenden seien einige weitere Argumente für und wider die Cario-Kaplansche Hypothese angeführt:

Die Hypothese hat vor den anderen ohne Zweifel den Vorzug, daß sie die Existenz einer nicht leuchtenden aktiven Modifikation des Stickstoffs[1]) erklärt, indem sie die Freimachung von Energie und die Ausstrahlung des Nl. zwei verschiedenen Prozessen zuschreibt, von denen der letztere unterdrückt werden kann. Aber auch mit der Atomauffassung dürfte sich speziell für das von Kaplan beobachtete Verschwinden des Nl. (nicht der aktiven Wirkungen) bei Erhitzung eine Erklärung finden lassen; z. B. könnte man sich vorstellen, daß durch das Hinzutreten erheblicher Beträge an kinetischer Energie zur Dissoziationsarbeit die bei der Rekombination freiwerdende Energie nicht mehr in die Schwingungsquanten des Moleküls „hineinpaßt" und anderweitig verwendet werden muß, etwa zur Anregung eines Fremdatoms. Als hierzu komplementäre Erscheinung wäre dann die von Strutt beobachtete Aufhellung des Nl. bei Kühlung mit flüssiger Luft anzusprechen. Auch mit Hilfe einer spezifizierten Annahme über die Wirkung erhitzter Wände dürfte sich eine Deutung für das Kaplansche Experiment ergeben.

Andererseits erheben sich einige schwerwiegende Bedenken:

1. Die Energien, die den metastabilen Atomen und Molekülen zugeschrieben werden, sind bestenfalls auf ±0,3 Volt genau angebbar, so daß die Übereinstimmung mit spektroskopisch bekannten Anregungsspannungen kaum eine Stütze der Hypothese darstellt.

2. Die Dissoziationsarbeit bewirkt, daß das Molekül in den metastabilen Zustand gelangt; sie muß also zu 8—9 Volt

---

[1]) Vgl. die erwähnten Experimente von Kaplan und E. J. B. Willey. Gegen die letzteren, bei denen Stickstoff-Sauerstoffgemische verwendet wurden, sind von K. F. Bonhoeffer und G. Kaminsky (a. a. O.) Bedenken geäußert worden.

angenommen werden, während auf den verschiedensten Wegen Beträge zwischen 16,5 und 11,4 Volt erhalten wurden[1]), und insbesondere die Extrapolation der Schwingungsquanten des Grundzustandes 11,75 Volt ergibt, in naher Übereinstimmung mit dem nach der Atomauffassung zu erwartenden Wert (zwischen 11,4 und 13,0 Volt).

3. Es bleibt schwer verständlich, wie bei der Rekombination zweier Atome ein metastabiles entstehen kann. Auch wo die erforderliche Energie von 2,6 Volt herrühren soll, ist nicht ersichtlich.

Alles in allem kann man zweifeln, ob die Experimente, die zu der kombinierten Auffassung führten, zwingend genug sind, um die notwendig werdenden kühnen und komplizierten Annahmen zu rechtfertigen, während andererseits die Schwierigkeiten, die der im übrigen experimentell wohlfundierten Atomauffassung entgegenstehen, überwindbar erscheinen.

Zusammenfassung

1. Es wird berechnet, welche Zeitabhängigkeit der Intensität des Stickstoffnachleuchtens zu erwarten ist bei Zugrundelegung der verschiedenen Auffassungen über die Natur des aktiven Stickstoffes und bei Berücksichtigung der Entaktivierung durch die Gefäßwände.

2. Nach einer einfachen subjektiven Photometriermethode mit Hilfe des Lummerwürfels wird die Abklingung des Nachleuchtens bei verschiedener Wandbeschaffenheit, verschiedenen Drucken und Edelgaszusatz gemessen.

3. Es zeigt sich gute Übereinstimmung mit der auf Grund der Atomauffassung (Entaktivierung durch Dreierstoß zweier Atome mit einer nicht aktiven Partikel) berechneten Abklingungsfunktion.

4. Die durch Zusatz nicht aktiver Teilchen bewirkte Aufhellung des Nachleuchtens (Dreierstoßversuch) wird quali-

---

[1]) Lit. bei H. Sponer, Optische Bestimmung d. Dissoziationswärme von Gasen; Ergebn. d. exakt. Naturwiss. VI. 1927.

tativ (photographisch) und quantitativ (photometrisch) beobachtet.

5. Die Ergebnisse sind mit der Atomauffassung in der von Frl. Sponer ausgesprochenen Form völlig in Einklang; vielleicht — unter Hinzuziehung bestimmter zusätzlicher Annahmen — auch mit der kombinierten Auffassung von Cario und Kaplan, jedoch sicherlich nicht mit der Molekülauffassung.

Marburg, Physikal. Institut der Univ., 1. Sept. 1928.

(Eingegangen 8. September 1928)

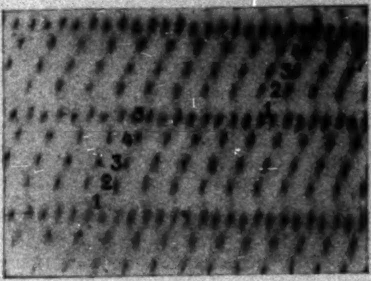


Fig. 5

A. Schrammen

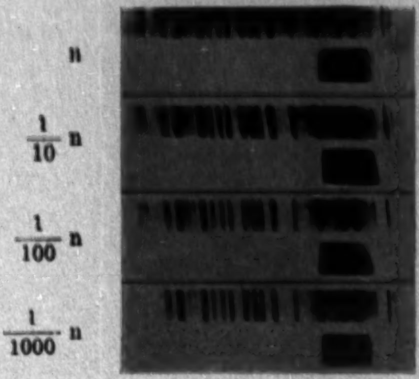

n
$\frac{1}{10}$ n
$\frac{1}{100}$ n
$\frac{1}{1000}$ n

Fig. 1

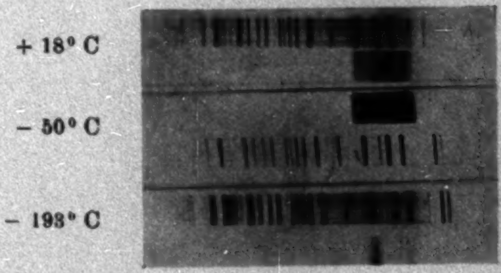

+ 18° C
− 50° C
− 193° C

Fig. 3

O. Schellenberg

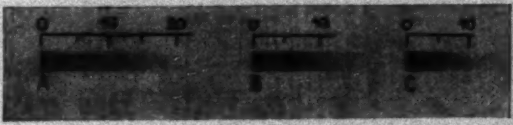

0
10
20
A
0
10
B
0
10
C

Abb. 1

H. O. Kneser

1928 № 22

ANNALEN DER PHYSIK

VIERTE FOLGE. BAND 87

---

1. *Über den Barkhauseneffekt;*

von Joachim Pfaffenberger

(Hierzu Tafel VIII bis X)

Inhalt: § 1. Einleitung: Ziel und Einteilung der Arbeit. — § 2. Bestimmung der Hysteresiskurven. — § 3. Versuchsanordnung; a) der Aufbau, b) Kontrolle der Apparatur. — § 4. Ergebnisse der Messungen; a) die Verteilungsmessungen, b) die Kohärenzmessungen. — § 5. Kritische Diskussion der vorliegenden und der bisher erschienenen Arbeiten. — § 6. Zusammenfassung.

§ 1. Ziel und Einteilung der Arbeit

Der zuerst von **Barkhausen**[1]) beobachtete und nach ihm benannte Effekt, nämlich daß ein ferromagnetisches Material in einem stetig wachsenden Felde unstetige Zunahmen der Induktion zeigt, die sich in einer um das Versuchsstück gelegten Spule an den induzierten Spannungsimpulsen nach gehöriger Verstärkung akustisch oder galvanometrisch zeigen lassen, ist schon der Gegenstand zahlreicher Arbeiten gewesen.

So haben **Gerlach-Lertes**[2]), **Zschiesche**[3]) und **van der Pol**[4]) die Effekte für verschiedene Materialien und deren Legierungen untersucht, und **van der Pol** hatte schon gefunden, daß das Phänomen nur auf den steilen Teilen der Magnetisierungskurve auftritt. In der vorliegenden Arbeit wird versucht, mit verfeinerten Hilfsmitteln die quantitative Verteilung der Effekte auf der Hysteresisschleife anzugeben. Da, wie **Adelsberger**[5]) gezeigt hat, die Wärmeentwicklung im wesentlichen auch auf den steilen Teilen auftritt, so lag der Schluß nahe, die Wärmeverluste könnten sich vielleicht quantitativ aus den Barkhauseneffekten erklären. Diese Vermutung hat sich auch, wie später gezeigt werden soll, bestätigt, soweit man die Erscheinung an den verschiedenen Stellen *einer* Magnetisierungskurve betrachtet, aber nicht beim Vergleich verschiedener Materialien.

---

[1]) **H. Barkhausen**, Phys. Ztschr. **20**. S. 401. 1919.

[2]) **W. Gerlach** u. **P. Lertes**, Ztschr. f. Phys. **11**. S. 383. 1921.

[3]) **K. Zschiesche**, Ztschr. f. Phys. **11**. S. 201. 1922.

[4]) **B. van der Pol**, Proc. Akad. Amsterdam **23**. Nr. 4. S. 637 und Nr. 7. S. 980.

[5]) **U. Adelsberger**: Ann. d. Phys. **83**. Nr. 10. S. 184. 1927.

Weiterhin ergab sich die Möglichkeit, das Kohärenzgebiet, d. h. die räumliche Ausdehnung, über die sich eine spontane gleichzeitige Induktionsänderung erstreckt, zu bestimmen.

§ 2. Bestimmung der Hysteresiskurven

Die Messungen des Barkhauseneffekts, die wir weiterhin kurz Effektmessungen nennen wollen, erfolgten an dünnen Drähten, und zwar einmal an handelsüblichem Stahldraht (0,5 mm Ø), zweitens an von Anhut, Berlin, als „Hartblank“ bezogenem Nickel (1 mm Ø) und drittens an demselben Nickel im ausgeglühten Zustande. Zwecks gleichmäßiger thermischer Behandlung waren die sowohl zur Messung des Barkhauseneffekts als auch zur Bestimmung der Magnetisierungskurve benutzten gleich langen Ni-Drähte durch die Stromwärme eines konstanten Stromes (etwa 20 Amp.) gleiche Zeiten erhitzt und abgekühlt worden. Die unregelmäßig geglühten Enden wurden entfernt und nur das gute Mittelstück verwendet. Die jeweiligen Hysteresiskurven wurden ballistisch mit einem Drehspulengalvanometer ermittelt. Dazu waren vom Stahl 18 Drähte von 25 cm Länge (Nickel 4 von 24 cm Länge) zu einem dichtgepackten Bündel in einem Glasrohr vereinigt, das auf seiner Mitte die 10 cm lange Induktionsspule mit 2787 Windungen (Cu 0,1 mm Ø, 2 × Seide) trug. Das Bündel befand sich innerhalb einer 54 cm langen, gleichmäßig gewickelten Feldspule, auf deren mittleren Teil die Windungen pro Zentimeter genau ausgezählt waren.

Für die unendlich lang gedachte Spule gilt dann für das äußere Feld $H_0 = 0{,}4 \cdot \pi \cdot n \cdot i = 62{,}9 \cdot i$, wobei H_0 in Gauss erhalten wird, wenn i in Amp. eingesetzt wird.

Der wahre Materialquerschnitt des verwendeten Kerns betrug bei

$$\text{Stahl } q = 18\left(\frac{0{,}5}{2}\right)^2 \pi = 3{,}54 \text{ mm}^2,$$

$$\text{Nickel } q = 4\left(\frac{1}{2}\right)^2 \pi = 3{,}14 \text{ mm}^2,$$

das entspricht einem „wahren“ Durchmesser von

2,38 mm

2,00 mm.

Das Dimensionsverhältnis $\frac{\text{Länge}}{\text{Durchmesser}}$ betrug also

$$\text{für Stahl } p = \frac{250}{2{,}38} = 110\,,$$

$$\text{„ Nickel } p = \frac{240}{2} = 120\,,$$

so daß bei einem Entmagnetisierungskoeffizienten von 0,0045 bzw. 0,0038[1]) von der entmagnetisierenden Wirkung der Probe abgesehen werden durfte.[2]) Wohl aber wurde bei den großen Zwischenräumen im Bündel die in der Luft verlaufenden Kraftlinien bei der Auswertung berücksichtigt.

Ist q_1 der Materialquerschnitt, q_2 der Luftquerschnitt, ΔH die Feldänderung, ΔB die magnetische Induktionsänderung in der Probe, N die Windungszahl der ballistischen Spule, so gilt für den ballistischen Ausschlag e

$$(\Delta B\, q_1 + \Delta H\, q_2)\, N = C \cdot e\,.$$

Die Galvanometerkonstante C wurde mit Hilfe einer bekannten wechselseitigen Induktion ermittelt.

$$L_{12}\, i_0 = C \cdot e_0\,,$$

wobei L_{12} der wechselseitige Induktionskoeffizient, i_0 der Strom im Primärkreis ist, so daß man erhält

$$\Delta B = \frac{L_{12}\, i_0}{N\, q_1\, e_0}\, e - \Delta H \cdot \frac{q_2}{q_1}\,,$$

und es war

$$\text{für Stahl } \Delta B = 239{,}5 \cdot e - 2{,}9\, \Delta H\,,$$

$$\text{„ Nickel } \Delta B = 189{,}6 \cdot e - 3{,}4\, \Delta H\,.$$

Die Koerzitivkraft der Proben wurde außerdem noch einmal besonders an einer Probe aus je etwa 30 Drähten von Stahl, Nickel hart und weich mit einem störungsfreien Magnetometer nach Kohlrausch und Holborn geprüft. Die Übereinstimmung mit den ballistisch ermittelten Werten war mit Rücksicht darauf, daß die ballistische Methode für die Bestimmung der Koerzitivkraft ungünstig ist, völlig ausreichend.

---

1) E. Gumlich, Magnetische Messungen S. 9.

2) Hier ist vorausgesetzt, daß der wahre Eisenquerschnitt des Bündels für die Berechnung des Entmagnetisierungskoeffizienten bei ballistischen Messungen und Benutzung einer in der Mitte befindlichen Induktionsspule maßgebend ist. Dazu ist man nach W. Steinhaus, Ztschr. f. techn. Phys. 7. S. 496. 1926, berechtigt.

Die Proben hatten folgende Konstanten:

Stahl: Koerzitivkraft $C = 17$ Gauss,
Remanente Induktion $R = 7500$,
Hysteresiswärme $\frac{1}{4\pi}\int \mathfrak{H}\, d\mathfrak{B} = 234{,}5 \cdot 10^3$ erg/cm³.

Nickel hart: Koerzitivkraft $C = 26$ Gauss,
Remanente Induktion $R = 2500$,
Hysteresiswärme $\frac{1}{4\pi}\int \mathfrak{H}\, d\mathfrak{B} = 38{,}4 \cdot 10^3$ erg/cm³.

Nickel weich: Koerzitivkraft $C = 4{,}5$ Gauss,
Remanente Induktion $R = 3000$,
Hysteresiswärme $\frac{1}{4\pi}\int \mathfrak{H}\, d\mathfrak{B} = 14{,}5 \cdot 10^3$ erg/cm³.

Diese ermittelten Konstanten gelten für ein maximales Feld von $H = 310 \pm 5$ Gauss, das durch die unten beschriebene Versuchsanordnung in dieser Höhe begrenzt war und jedesmal genau eingehalten wurde.

§ 3. Versuchsanordnung

Da wegen der Kleinheit und raschen Folge der Vorgänge eine magnetometrische Methode nicht in Betracht kommt, handelt es sich also bei der vorliegenden Messung darum, die Spannungsimpulse, die in einer um den Versuchsdraht gelegten Spule durch die unstetige Zunahme der Magnetiesierung induziert werden, zu erfassen. Die Methode früherer Beobachter, Gerlach und Lertes, Zschiesche, van der Pol[1]), die mit Verstärker, Gleichrichter und stark gedämpftem Galvanometer arbeiteten, erwies sich aber hier als viel zu unempfindlich und träge, als daß einzelne Impulse beobachtet werden konnten, wie sie etwa durch das Umklappen eines Verbandes von Molekularmagneten hervorgerufen werden.

Nach eingehenden Vorversuchen mit einem im hiesigen Institut konstruierten Saitengalvanometer und Verstärker wurde folgende Apparatur entwickelt, die zuerst näher beschrieben werden soll, da sie eine einfache Möglichkeit zeigt, stetige Magnetfeldänderungen in beliebiger Größe vorzunehmen, und da außerdem wohl erstmalig ein Saitengalvanometer bei so weitgehender Verstärkung verwendet worden ist.

---

[1]) Vgl. a. a. O.

a) Feld, Probe-Aufnahmespule

Die kontinuierliche Feldänderung wurde durch langsames Nähern der Materialprobe an einen großen Elektromagneten erreicht (vgl. Fig. 1, Fig. 2 auf Taf. VIII). Die Probe befand sich in einer dünnwandigen Kapillare, auf der sich Holzzylinder mit mäßiger Reibung bewegen ließen, die an einer Stirnseite je eine Spule passender Windungszahl, die Aufnahmespule, trugen. Die Hölzer saßen wiederum mit Reibung innerhalb eines Glasrohres, das außen eine gleichmäßige, 17 cm lange Feldwicklung *V* (0,5 mm Ø Cu, 2 mal Baumwolle, zwei Lagen) trug, deren Konstante sich durch Auszählen der Windungen pro Zentimeter des mittleren Teiles ergab zu

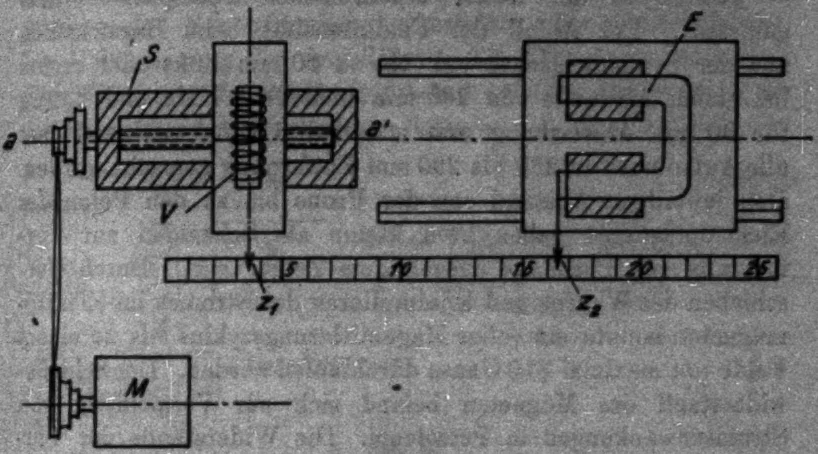


Fig. 1

$$H_0 = 0{,}4 \cdot \pi \cdot n \cdot i = 31{,}5 \, \frac{\text{Gauss}}{\text{Amp.}} \, .$$

Mit Hilfe dieser Spule konnte die Probe einem konstanten Felde beliebiger Richtung und Größe ausgesetzt werden. Diese Vormagnetisierungsspule war mittels einer Holzunterlage auf dem wagerecht laufenden Schlitten eines kleinen Kathetometers *S* aus Messing befestigt. Die ursprüngliche Achse aus Stahl wurde durch ein saubergedrehtes Messinggewinde mit 0,5 mm Ganghöhe ersetzt. Die Lagerung war einwandfrei. Ein in 120 cm Entfernung stehender Motor *M* trieb mittels knotenloser Übertragungsschnur auf einem hölzernen Schnurrad die Achse völlig geräuschlos und stoßfrei an. Das ganze Gestell war auf einem starken Grundbrett befestigt, das mit Filzzwischenlagen auf dem Tisch fest ruhte. In der Richtung der Achse des Schlittens war auf 2 Schienen aus Dreikantmessing ein niedriger Wagen verschiebbar, der einen großen Elektromagneten E (Polabstand 12,5 cm) trug (vgl. Fig. 2, Taf. VIII). Der Elektromagnet wurde regelmäßig mit 10,00 Amp. beschickt, sein Feld auf seiner Achse aa' war mittels einer Spule bekannter Windungsfläche — geeicht in der früher beschriebenen Feldspule — ausgemessen. Der Abfall der Feldintensität beim Herausgehen aus der Symmetrieachse war bis zu 20 mm links oder rechts bei einem Abstande von 260 mm unmeßbar klein und betrug für 30 mm Abweichung erst maximal 3 Proz., während fast alle Aufnahmen in 280 bis 290 mm Entfernung gemacht wurden. Den jeweiligen Abstand von der Probe bis zu den Polen des Elektromagneten gaben zwei kleine als Schneiden zur Vermeidung von Parallaxe ausgebildete Zeiger $z_1 z_2$. Durch Verschieben des Wagens und Kommutieren des Stromes im Elektromagneten konnte ein voller Magnetisierungszyklus bis zu einem Felde von maximal 310 Gauss durchlaufen werden. Der Schiebewiderstand des Magneten befand sich zur Vermeidung von Stromschwankungen in Petroleum. Die Widerstände der Vormagnetisierungsspule hatten gesäuberte und fest anliegende Klemmfedern und gaben daher absolut sicheren Kontakt, wie auch die akustische Prüfung (vgl. später) lehrte.

Seitlich am Schlitten befand sich ein Platinkontakt, der genau über 7,5 mm der Schlittenverschiebung ein Lichtsignal gab, das sich auf dem später beschriebenen photographischen Papier abzeichnete, nachdem ein anderes Merkzeichen vorher den Beobachter auf die baldige Ankunft des Schlittens an den Registrierbereich hingewiesen hatte.

Für eine einmal gewählte Magnetstellung war also das Gesamtfeld gegeben als Summe aus der Vormagnetisierung V und der sich aus dem Abstand der Probe vom Elektromagneten ergebenden Feldstärke. Mit Hilfe der Vormagnetisierung konnte die Probe auf jeden gewünschten Punkt der Hysteresisschleife gebracht werden, während das $\Delta \mathfrak{H}$ jeweils für die gleiche Registrierlänge genau dasselbe blieb und als Funktion des Abstandes bekannt war.

Von der Induktionsspule führte eine Leitung, die so kurz wie möglich gehalten war, zu dem *Verstärker* (Fig. 3). Als Verstärker wurde ein Telefunkensenderverstärker für Bandlautsprecher (Rel. verst. 11 c) benutzt. Es ist dies ein widerstandsgekoppelter Dreiröhrenverstärker, der sich durch außerordentliche Ruhe — Gitterableitung $300 \cdot 10^3\ \Omega$ — auszeichnete, da die Koppelungswiderstände — $50 \cdot 10^3\ \Omega$ — aus Widerstandsdraht bestanden, der zur Vermeidung von Selbstinduktion auf flachen Pertinaxstreifen einlagig gewickelt war. Die Zuführung der Spannungsimpulse erfolgte ohne Transformator. Die Heizspannung der drei Röhren *R V* 222 wurde durch drei Eisen-Wasserstoffwiderstände konstant gehalten, außerdem wurde die ausreichend dimensionierte Batterie vor jeder Messung neu

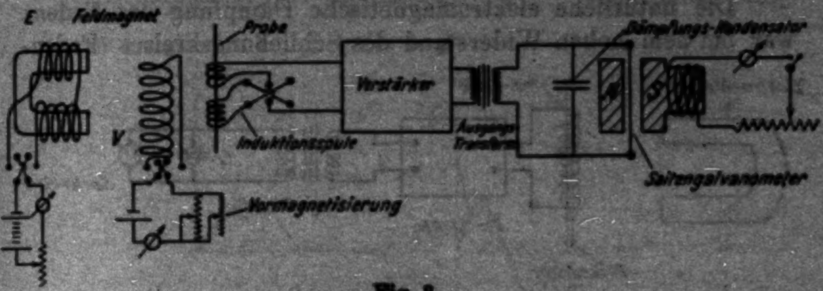


Fig. 3

aufgeladen und die Messung nie früher als $1^1/_2{}^h$ nach Beginn der Entladung begonnen, weil dann die Spannung der Akkumulatoren sich merklich konstant hält.[1] Die Anodenbatterie bestand aus kleinen Akkumulatorenzellen und wurde auf 200 Volt ± 2 konstant gehalten. Der günstigste Arbeitspunkt wurde durch Aufnahme der Charakteristik der Röhren ermittelt und mit Hilfe kleiner Trockenelemente eingehalten.

Im Anodenkreis der letzten Röhre lag ein Ausgangstransformator, der so gewickelt wurde, daß einmal die Spannungen je nach Wahl im Verhältnis 1:1, 1:3 oder 2:3 zum Saitengalvanometer bzw. durch einen Umschalter zu einem Kopfhörer geführt werden konnten, andererseits der Widerstand der Sekundärseite zwecks günstiger Dämpfungsverhältnisse möglichst niedrig war.

---

[1] z. B. J. Görges, Grundzüge der Elektrotechnik. S. 198ff.

Als Meßinstrument wurde das große elektromagnetische Saitengalvanometer von **Edelmann** benutzt.

Um ein ausreichendes Fadenbild auf dem photographischen Papier zu bekommen, wurde ein Faden von 5 μ Dicke benutzt, der mit dem Apochromat 4 mm und dem Projektionsokular 4 in etwa 80 cm Entfernung vom Okular ein im Ruhezustand ziemlich genau 4 mm breites Bild gab.

Zur Beleuchtung diente eine selbstregulierende Bogenlampe (etwa 12 Amp. Gleichstrom), deren Strahlen durch Kondensor Zeiss 1 c gesammelt und durch Achromat *D D* in der Fadenebene vereinigt wurden. Die gleich dimensionierten Erregerwicklungen des Instrumentes wurden, parallel geschaltet, mit konstant 5,00 Amp. gespeist.

Die natürliche elektromagnetische Dämpfung des Fadens war bei dem hohen Widerstand des Schließungskreises (Fadenwiderstand 800, Transformator **Ohmscher** Widerstand etwa 500 Ω) ungenügend. Es wurde deshalb noch eine Kondensatordämpfung angebracht, wie sie auch **Einthoven**[1]) angibt, deren Größe wie folgt ermittelt wurde.

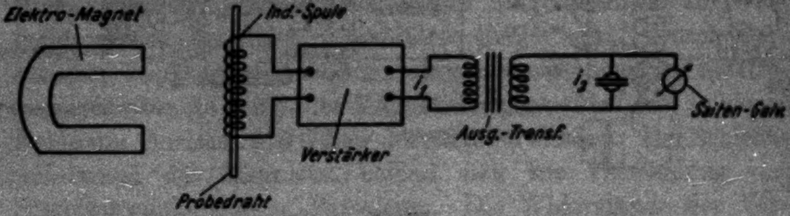


Fig. 4

Zunächst sei aber einmal diskutiert, was für einen Stromverlauf i_2 man im Saitengalvanometer zu erwarten hat, wenn durch das Nähern des Magneten an den Probedraht ein einzelner Barkhauseneffekt auftritt (Fig. 4), d. h. der Kraftlinienfluß Φ durch die Induktionsspule plötzlich vermehrt wird, etwa wie es Fig. 5a angibt. Dadurch tritt im Stromkreise der Induktionsspule eine EMK auf, die gleich $E = -\frac{d\Phi}{dt}$ ist, und, wenn der Verstärker deformationsfrei arbeitet, so ist die EMK im Primärkreis des Ausgangstransformators $E = -k\frac{d\Phi}{dt}$ (*k* Ver-

---

1) J. **Einthoven**, Ann. d. Phys. 16. S. 20. 1905.

stärkung). E hat also den durch Fig. 5b skizzierten zeitlichen Verlauf, den wir, ein wenig idealisiert, durch eine halbe Sinusschwingung ersetzen können (Fig. 5c). Es wäre also für

$$t < 0 \qquad E = 0,$$
$$0 < t < \frac{\pi}{\omega} \qquad E = -C \sin \omega t,$$
$$t > \frac{\pi}{\omega} \qquad E = 0.$$

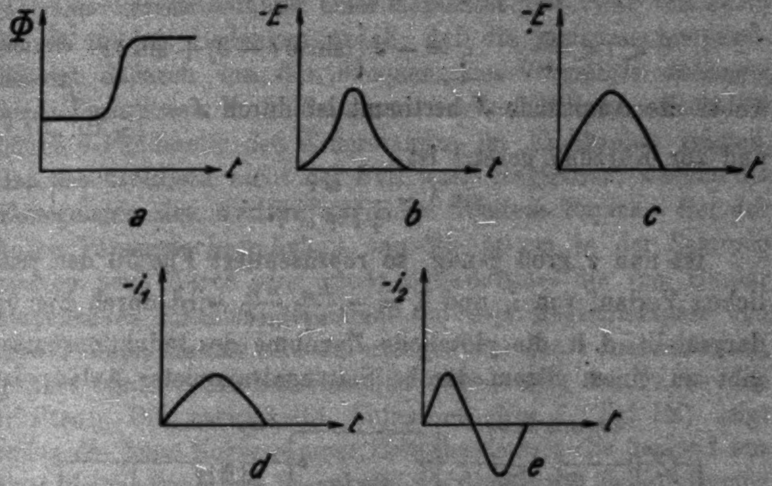


Fig. 5

Der Strom i_2 im Saitengalvanometer berechnet sich dann aus den Gleichungen

$$i_1 w_1 + L_1 \frac{d i_1}{d t} + L_{12} \frac{d i_2}{d t} = E,$$
$$i_2 w_2 + L_{12} \frac{d i_1}{d t} + L_2 \frac{d i_2}{d t} = 0$$

mit den Nebenbedingungen

$$\text{für} \quad t = 0 \qquad i_1 = i_2 = 0.$$

Können wir die Rückwirkung des Sekundärkreises auf den Primärkreis vernachlässigen, so können wir $L_{12} \frac{d i_2}{d t}$ in der ersten dieser beiden Gleichungen streichen. Ist ferner w_2 groß genug, so dürfen wir $L_2 \frac{d i_2}{d t}$ in der zweiten Gleichung unterdrücken und erhalten einfacher

$$i_1 w_1 + L_1 \frac{d i_1}{d t} = E(t),$$

$$i_2 w_2 = - L_{12} \frac{d i_1}{d t}.$$

Die Integration der ersten der vereinfachten Gleichungen gibt, wenn man zur Abkürzung $\frac{L_1}{w_1} = \tau$ setzt,

$$t < 0 \qquad i_1 = 0,$$

$$t > \frac{\pi}{\omega} \qquad i_1 = 0,$$

$$0 < t < \frac{\pi}{\omega} \qquad i_1 = - J\left[(\sin \omega t - \delta) + \sin \delta e^{-\frac{t}{\tau}}\right]$$

wobei die Amplitude J bestimmt ist durch $J = \frac{E}{\sqrt{w_1^2 + \omega^2 L_1^2}}$ und zur Kürzung gesetzt ist

$$\sin \delta = \frac{\omega \tau}{\sqrt{1 + \omega^2 \tau^2}}.$$

Ist nun τ groß genug, so repräsentiert Fig. 5d den zeitlichen Verlauf von i_1 und $i_2 = - \frac{L_{12}}{w_2} \frac{d i_1}{d t}$ wird durch Fig. 5e dargestellt, d. h. die plötzliche Zunahme des Induktionsflusses gibt zu einem Strom durchs Saitengalvanometer Anlaß, der ungefähr einer einzelnen ganzen Sinusschwingung entspricht und müßte bei genügender Verzerrungsfreiheit des Instrumentes auch so registriert werden.

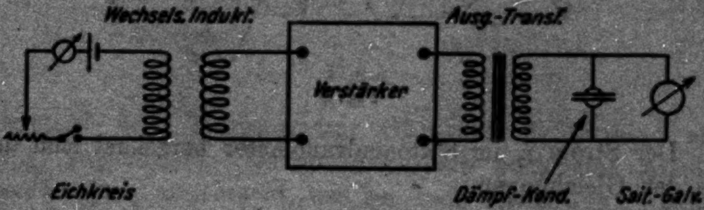


Fig. 6

Das war, wie erwähnt, nicht der Fall. Deshalb lag parallel zum Faden des Instrumentes ein Dämpfungskondensator, dessen günstigste Größe nach folgendem Schaltbild ermittelt wurde (Fig. 6).

Die Primärseite einer wechselseitigen Induktion, ein variabler Widerstand, Akkumulator, Milliamperemeter und Stromschlüssel waren zu einem Eichkreis vereinigt. Die Sekundärseite der Gegeninduktion lag am Verstärker. Allerdings liegen die Verhältnisse bei diesen künstlichen Induktionsstößen nicht genau ebenso, wie bei den durch Barkhauseneffekt erzeugten, aber die Methode gab doch die Möglichkeit, die Größe des Kondensators auszuprobieren. Bei einer Parallelkapazität von 3 μF wurde das zu erwartende, Fig. 5e entsprechende Verhalten der Fadenbewegung erreicht. Dadurch wurde zwar die Empfindlichkeit fast auf die Hälfte herabgesetzt. Doch konnte das in Kauf genommen werden.

Das Parallelschalten einer Kapazität gibt zwar von vornherein zu dem Bedenken Anlaß, daß die Instrumentempfindlichkeit dadurch von der Frequenz des Vorganges abhängig wird. Variationen der Zeitkonstante im Verhältnis maximal 1 : 10 (durch Veränderung des Widerstandes im Eichkreise) zeigten, daß das praktisch nicht der Fall war. Registriert wurden die Bewegungen des Fadens auf 6 cm breitem Papier. Bei der hohen Papiergeschwindigkeit von 30—50 cm in der Sekunde mußten noch durch eine große Zylinderlinse die vom Okular ausgehenden Strahlen gesammelt zu dem Registrierspalt und dessen Linse, die das Bild auf weniger als 0,5 mm zusammenzog, geführt werden, um ausreichende Schwärzung des Papiers zu erhalten. Die entwickelte Aufnahme (Fig. 7, Taf. IX) zeigt rechts die feine Kurve *a* eines Zeitschreibers[1]). Er bestand aus einer kleinen Spule mit Eisenkern, die über einen Transformator an das Stadtnetz von der Frequenz $n = 50$ Perioden angeschlossen war, vor dessen zugespitztem Kern ein elastischer Stahldraht abgepaßter Länge Schwingungen mit der doppelten Frequenz des Wechselfeldes ausführte, so daß der Abstand zweier als feine weiße Punkte abgezeichneter Umkehrpunkte $1 \cdot 10^{-2}$ Sek. betrug. Links davon sieht man einen schwarzen Strich (*b*), für dessen Länge die Vorgänge jeweils registriert wurden, in der Mitte liegt im Ruhefalle das Fadenbild (*c*), die feinen weißen Längsstriche geben Doppelmillimeter.

Fig. 8 a, b, Taf. IX zeigt noch einmal in Gegenüberstellung Faden abgeschaltet (a) und eine Störungskurve (b).

b) Kontrolle der Apparatur.

Der hohe Grad der Verstärkung — etwa 800—1000 fach vom ersten Gitter bis zum Transformatorausgang gerechnet —

---

1) Besser auf Fig. 14, Taf. X zu erkennen.

zusammen mit der großen Empfindlichkeit des Saitengalvanometers — bei den vorher angegebenen Objektiven ist ein Ausschlag von 1 mm etwa $3 \cdot 10^{-7}$ Amp. — bedingte eine außerordentliche Empfindlichkeit der Apparatur gegen störende Einflüsse. Da während der photographischen Registrierung nie eine Kontrolle möglich war, mußten von vornherein alle Möglichkeiten von Störungen ausgeschaltet werden. Zum Schutze gegen elektrische und magnetische Einflüsse wurde deshalb der Verstärker samt Batterien in geerdete Kästen aus 0,8 mm dickem Eisenblech eingesetzt. Da aber die Gitterzuleitung mit der Aufnahmespule natürlicherweise nur gegen elektrische Störungen durch Zinkblech geschützt werden konnte, da ein auch magnetische Felder ausschließender Einbau übertriebene Dimensionen erfordert hätte, stellte es sich als notwendig heraus, zur Vermeidung von Wechselstromparasiten nur nachts bei abgeschaltetem Lichtnetz zu arbeiten. Außerdem waren zu dieser Zeit niederfrequente Störungen von außen am wenigsten zu befürchten. Der ursprünglich elektrische Antriebsmotor der photographischen Einrichtung wurde durch einen Heißluftmotor ersetzt, da ein selbst täglich gereinigter Kollektor eine Störungskurve von fast 3 mm Amplitude gab.

Bei der Variierung des Feldes diente zum Antrieb des Schlittens ein Drehstrommotor, für den zwei Phasen des Stadtnetzes ohne merkliche Störung mit Umgehung des Hauptschalters heraufgeführt wurden, wobei eine Hilfsphase zum Anlassen diente. Da der synchron laufende Motor keine Tourenregelung zuließ, dienten zur Geschwindigkeitsvariation mehrere Stufenscheiben.

Durch die weitestgehende Abschirmung aller Leitungen in Eisen bzw. Zinkrohr, soweit sie dem Magnetfeld nahe kamen, ließen sich alle Niederfrequenzenstörungen, besonders die Wechselstromparasiten so weit ausschalten, daß sie z. B. im Kopfhörer gerade noch als leises Brummen wahrnehmbar waren und somit die Nullkurve des Fadens nur ganz wenig verwaschen erschien.

Unmittelbare mechanische Einwirkungen durch tiefe Töne, Erschütterungen, dumpfe Geräusche, die die Glühfäden der Verstärkerröhren zu den geringfügigsten Schwingungen brachten, bedingten eine solche Schwankung der Anodenströme, daß das

Galvanometer bis über die ganze Skala ausschlug. Es blieb deshalb kein anderer Weg, als den Verstärker in Filz einzubauen und außerdem noch sämtliche Tische usw., die durch Motore, ja durch kräftiges Umlegen eines Schalters Störungen ergeben konnten, und den Beobachter selbst auf Filz zu stellen.

Eine weitere Quelle von Störungen konnte der Verstärker selbst sein. Doch belastete der maximale Anodenstrom von 2 mA die Kopplungswiderstände nur mäßig, außerdem fielen etwaige sprunghafte Isolationsfehler bei den kleinen Gitterwiderständen von $300 \cdot 10^3$ Ohm nicht ins Gewicht. So war der Verstärker bei kurz geschlossenem ersten Gitter über Stunden in Ruhe. Selbstverständlich waren alle Verbindungen besonders im ersten Gitterkreis entweder verlötet oder durch frisch gesäuberte Klemmen verbunden. Übrigens ließ sich ja auch die geringste Störung durch schlechten Kontakt, Schwankungen des Magnetisierungsstromes usw. mit dem jeweils am Verstärkerausgang anschaltbaren Kopfhörer feststellen und beseitigen.

Zur Kontrolle des Magnetfeldes auf dessen Reproduzierbarkeit bei beliebiger relativer Stellung von Elektromagnet und Probe, wurde folgender Weg eingeschlagen. Wie **Forrer**[1]) gezeigt hat, läßt sich Nickel durch mechanische Behandlung in einen solchen Zustand bringen, daß die Hysteresiskurve fast zu einem Rechteck verzerrt ist und die steilen Äste mit plötzlichem Sprung eintreten. Es wurde nun das zur Erzielung des Sprunges nötige Feld ermittelt und so eingestellt, daß der Sprung auf der Registrierstrecke auftrat und der zugehörige Spannungsimpuls registriert werden konnte. (Fig. 7, Taf. IX.) Durch Verändern der Vormagnetisierung und Variation des Abstandes konnte die Reproduzierbarkeit des Magnetfeldes bis auf ± 0,1 Gauss festgestellt werden, was für die folgenden Versuche völlig ausreichend war, da ja das $\Delta \mathfrak{H}$ praktisch dasselbe blieb.

§ 4. Ergebnisse der Messungen

a) Verteilung

Wie die Aufnahmen zeigten, war die Anzahl und Größe der auf dem photographischen Papier erhaltenen Amplituden von der Geschwindigkeit der Feldänderung abhängig. Deshalb wurde zuerst dieser Zusammenhang in folgender Weise ermittelt.

---

[1]) M. R. **Forrer**, Compt. rend. 1925. S. 1253.

Der Probedraht, Stahl 0,5 Ø mm, Länge 170 mm wurde durch die früher beschriebene Kapillare gerade gerichtet gehalten. Als Aufnahmespule diente ein kleines Solenoid von folgenden Dimensionen: $\Phi_i = 2{,}5$ mm, $\Phi_a = 12{,}5$ mm, Länge in axialer Richtung 2,5 mm, 3025 Wdgen. Cu-Draht 0,04 mm Ø, Rubinemaille. Die Spule war, wie alle später genannten, auf Hohldorn gewickelt, mit dünnen Fäden abgebunden, in Paraffin getränkt und auf einem Holzzylinder befestigt. Nachdem dann die Probe mehreren Hysteresisschleifen ausgesetzt war, wurde mit Hilfe des Kopfhörers und Probeaufnahmen ein Punkt der Schleife ermittelt, der bei mittlerer Geschwindigkeit zur Registrierung ausreichende Effekte gab. In diesem Punkte wurde dann immer das gleiche $\Delta \mathfrak{H}$ mit verschiedener Geschwindigkeit durchlaufen, wobei der gleiche Anfangspunkt selbstverständlich bei jeder Aufnahme durch vorherigen Umlauf auf der Schleife gewährleistet wurde.

Tabelle 1 zeigt die Resultate, wobei

Σ die Gesamtsumme der Amplituden nach links und rechts von der Nullage,

n ihre Anzahl ist.

$\Sigma_{\text{korr.}}$ ist die Gesamtsumme, vermindert um die Korrektion für die endliche Fadendicke, die bei allen Messungen gleich n war, da die halbe Fadenbreite ziemlich genau zwei Doppelmillimeter betrug und die Messungen in Doppelmillimetern erfolgten.

Tabelle 1

Geschwindigkeitsabhängigkeit

	Σ	n	$\Sigma_{\text{korr.}}$	Zeit
1.	2586	784	1800	2,88
	2171	409	1762	1,37
2.	906	249	657	1,11
	1245	585	660	3,43
3.	5020	825	4195	2,65
	4871	617	4254	1,85
4.	2476	555	1921	2,50
	2340	351	1989	1,34

Innerhalb jeder der vier Meßreihen ist nun $\Sigma_{\text{korr.}}$ konstant. Dieser Umstand zeigt, daß die auf einer gegebenen Strecke $\Delta \mathfrak{H}$ gemessene Summe der Amplituden von der Geschwindigkeit unabhängig ist.

Es seien nun zuerst die Messungen über die Verteilung der Effekte auf der gesamten Schleife mitgeteilt.

Bei gegebener Instrumentenempfindlichkeit und gegebenem Verstärkungsgrad blieb, um möglichst viel zu erfassen, nur die Möglichkeit, die Windungszahl der Aufnahmespule zu erhöhen. Doch dürfen nicht, wie der nächste Abschnitt zeigen wird, die Dimensionen willkürlich groß gewählt werden. Längere Versuche, da ja sowohl kleine als auch große Amplituden bei einer durch die Papierbreite auf maximal 80 mm begrenzten Amplitude gemessen werden sollten und da auf Veränderung der Empfindlichkeit etwa des Verstärkers durch Gitterableitung wegen der damit verbundenen neuen Unsicherheit einer Frequenzabhängigkeit verzichtet werden mußte, machten folgende Spule geeignet.

Auf einem Glasrohr (Ø 2,7 mm) wurden zwischen zwei Holzzylindern 10000 Wdgen. (Cu 0,05 mm Ø, Rubinemaille) auf 10 mm verteilt. Der äußere Durchmesser der Spule betrug 11 mm. Bei der verwendeten Stahlprobe traten nun die Effekte zwischen etwa 15—25 Gauss des aufsteigenden und absteigenden Hysteresisastes merklich auf. Es wurde nun bei konstanter Geschwindigkeit in diesem Bereiche in Abständen von etwa 0,8 zu 0,8 Gauss die Effekte für eine bestimmte Schrittlänge ($\Delta \mathfrak{H} \simeq 0{,}3 - 0{,}5$) registriert und die Σ bzw. $\Sigma_{\text{korr.}}$ gebildet. War für einen Punkt registriert worden, so wurde der nächste Punkt eingestellt, indem man wiederum nach Umlauf über die ganze Schleife zu ihm kam.

Tabelle 2 gibt eine vollständige Meßreihe. Die Auszählungen links und rechts waren gleich, wenn das Ruhebild des Fadens auf die Papiermitte fiel, von der aus immer die Höhe der Amplitude gerechnet wurde. Die Unterschiede in der Tabelle für die Amplituden nach links und rechts kommen ausschließlich daher, daß Registrierapparat und Saitengalvanometer, weil nicht starr verbunden, sich beim Einsetzen des Papieres usw. seitlich gegeneinander etwas verschieben konnten. Es wurden daher immer alle Aufnahmen nach links und rechts ausgezählt.

Tabelle 2

Effektverteilung. Stahldraht 0,5 mm ø. $\Delta\mathfrak{H}$ = 0,80 Gauss

	Σ	n	$\Sigma(l+r)$	Korrektion	$\Sigma_{\text{korr.}}$	$\mathfrak{H}$
r	—	—	126,3	35	81	15,4
l	—	—				
r	—	—	439	133	306	15,8
l	—	—				
r	1446	222	2716	422	2294	16,6
l	1270	200				
r	1380	241	2776	469	2307	17,4
l	1396	228				
r	1413	235	2670	443	2227	18,2
l	1257	208				
r	1281	218	2611	434	2177	19,0
l	1329	221				
r	1148	248	2326	451	1875	19,8
l	1178	208				
r	787,6	186	1817	396	1421	20,6
l	1030	210				
r	476,8	170	1274	370	904	21,4
l	797,3	200				
r	218,3	133	642	239	403	22,1
l	423,4	106				
r	171,4	75	311	133	178	22,9
l	139,5	58				
r	91,3	50	182,6	100	83	23,7
l	—	2				

Die weiteren Tabellen geben gleich $\Sigma(l+r)$, Gesamtzahl n und $\Sigma_{\text{korr.}}$ in Abhängigkeit vom äußeren Felde.

Tab. 3 zeigt noch eine Meßreihe für Stahldraht, Tab. 4 für Nickel hart, Tab. 5 und 6 für Nickel geglüht.

Tabelle 3

Effektverteilung
Stahldraht 0,5 mm ø

Σ	korr.	$\Sigma_{\text{korr.}}$	$\mathfrak{H}$
	schwache	Ansätze	15,7
1205	347	858	16,1
3105	434	2671	16,9
3136	449	2687	17,7
2615	456	2159	18,5
2867	420	2447	19,3
2001	405	1596	20,1
1807	393	1414	20,9
1071	352	719	21,6
597	236	361	22,4
319	136	183	23,2

$\Delta\mathfrak{H}$ = 0,38 Gauss

Tabelle 4

Effektverteilung
Nickeldraht 1 mm ø, hart

Σ	korr.	$\Sigma_{\text{korr.}}$	$\mathfrak{H}$
241	59	182	19,4
1336	188	1148	19,7
1290	259	1031	20,5
1395	290	1105	21,3
1280	290	990	22,1
1302	301	1001	22,9
1100	281	819	23,7
1021	303	718	24,8
1011	314	697	26,0
618	220	398	27,9
371	129	242	29,1
130	50	80	32,3
		Spuren	35,6

$\Delta\mathfrak{H}$ = 0,45 Gauss

Tabelle 5
Nickeldraht 1 mm ø, geglüht

Σ	korr.	$\Sigma_{\text{korr.}}$	$\mathfrak{H}$
2688	370	2318	1,66
2835	386	2449	3,24
zu große Amplituden			4,82
1397	341	1056	6,39
805	290	515	7,18
324	120	204	7,96
—	—	150	8,91

$\Delta\mathfrak{H} = 0{,}52$

Tabelle 6
Nickeldraht 1 mm ø, geglüht

Σ	korr.	$\Sigma_{\text{korr.}}$	$\mathfrak{H}$
2136	310	1826	1,78
2452	374	2078	2,41
2519	432	2087	3,04
2204	390	1814	3,99
2472	405	2067	4,77
1572	390	1182	5,56
1094	320	774	6,35
627	220	407	7,13
195	75	120	8,08

$\Delta\mathfrak{H} = 0{,}38$ Gauss

Das Kurvenblatt, Fig. 9, zeigt den Verlauf in seiner Verteilung über die halbe HB-Ebene. Es ist $\Sigma_{\text{korr.}}$ als Funktion von H aufgetragen, wobei $\Sigma_{\text{korr.}}$ die Summe zwischen $\mathfrak{H}$ und $\mathfrak{H} + \Delta\mathfrak{H}$ bedeutet. Die von der Kurve und der H-Achse umspannte Fläche $\int \Sigma \cdot d\mathfrak{H}$ gibt ein Maß für den Gesamteffekt auf der halben Hysteresisschleife.

Tab. 7 zeigt in Spalte 1 (graphisch planimetriert) den Wert: $\int \Sigma\, d\mathfrak{H}$, in 2 die Größe des angewendeten Schrittes $\Delta\mathfrak{H}$, in 3 die Umrechnung auf gleiche Schrittlänge $\Delta\mathfrak{H} = 0{,}30$ Gauss, in 4 das Mittel der einzelnen Messungen, in 5 die aus der ballistischen Kurve ermittelten Wärmeverluste.

Tabelle 7
Effekte und Hysteresisverluste

	$\int \Sigma\, d\mathfrak{H}$ 1	$\Delta\mathfrak{H}$ 2	$\frac{0{,}30}{\Delta\mathfrak{H}} \int \Sigma\, d\mathfrak{H}$ 3	Mittel 4	$\frac{1}{4\pi} \int \mathfrak{H}\, d\mathfrak{B}$ erg/cm^{-3} 5
Stahl . . .	232,9 265,9	0,30 0,37	233 216	224	$234{,}5 \cdot 10^3$
Nickel, hart .	166,3	0,57	87,5	87,5	$38{,}4 \cdot 10^3$
Nickel, weich	260,9 192,8	0,52 0,38	151,3 152,2	152	$14{,}5 \cdot 10^3$

Danach zeigt das weichere Material den stärkeren Gesamteffekt, so daß *keine einfache Beziehung der Wärmeverluste zu den Barkhauseneffekten* zu bestehen scheint. Immerhin ist aber beachtenswert, daß der Barkhauseneffekt sich im wesentlichen auf die steilen Teile der Kurve zusammendrängt, und daß er auch dort ausbleibt, wenn man die Richtung der Feldänderung umkehrt, d. h. wenn man dort eine reversible Magnetisierungsänderung erzeugt.

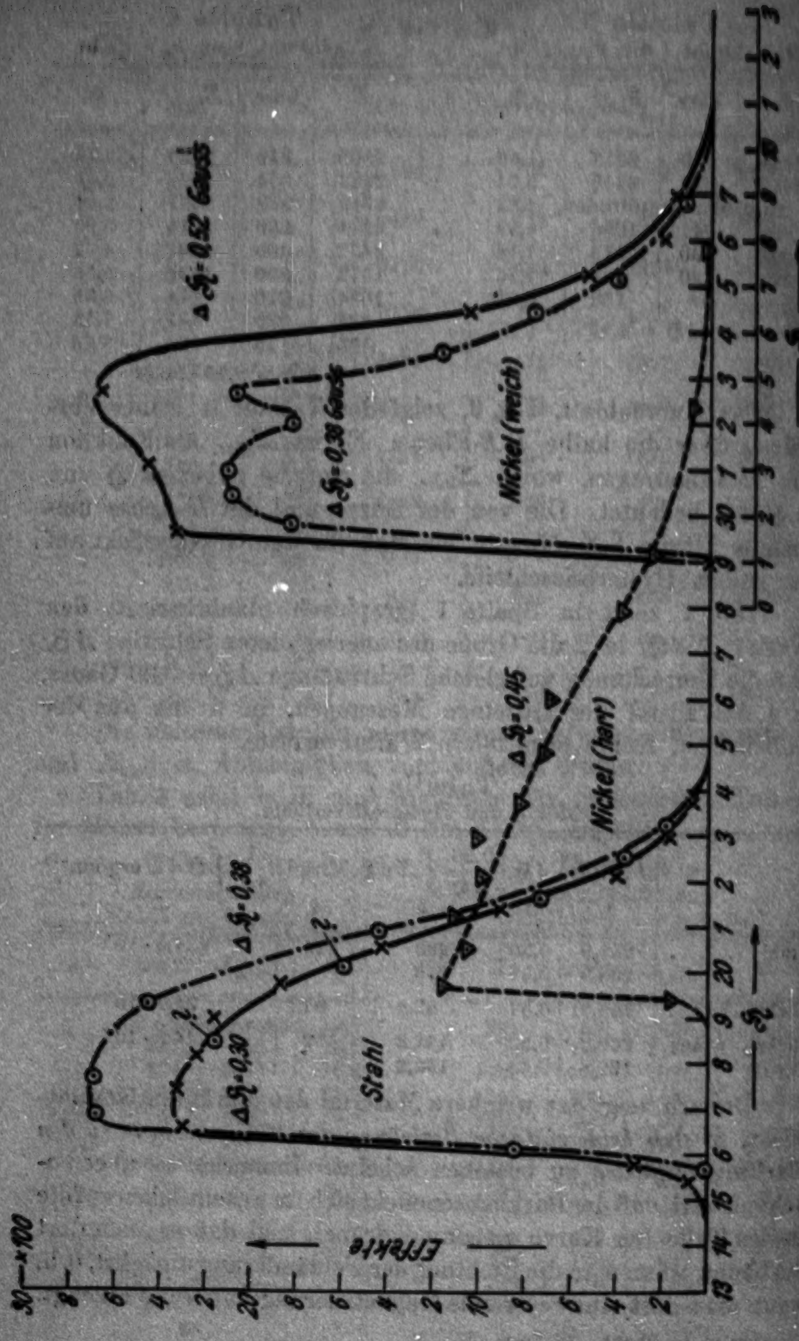
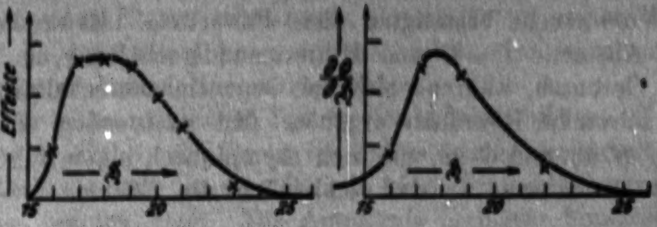

30 ×100
8
6
4
2
20
8
6
4
2
10
8
6
4
2
Effekte
13
14
15
6
7
8
9
20
1
2
3
4
5
6
7
8
9
0
1
30
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
1
2
3
$\mathfrak{H}$
Δ$\mathfrak{H}_c$ = 0,30
Δ$\mathfrak{H}_c$ = 0,38
Δ$\mathfrak{H}_c$ = 0,45
Δ$\mathfrak{H}_c$ = 0,38 Gauss
Δ$\mathfrak{H}_c$ = 0,52 Gauss
2
Stahl
Nickel (hart)
Nickel (weich)

Fig. 9

Außerdem sei darauf hingewiesen, daß die Verteilung der Effekte auf der Hysteresisschleife große Ähnlichkeit mit der von Adelsberger[1]) gemessenen Wärmeentwicklung zeigt. Fig. 10*a* und *b* gibt die Effektverteilung (*a*) und Wärmeentwicklung (*b*) nach Adelsberger, wobei, da diese Messungen



a *b*

Fig. 10

an hartem Koerzitivmaterial gemacht wurden, die Abszissen im Verhältnis der Koerzitivkräfte beider benutzten Materialien verkleinert sind.

b) Kohärenz

Weiter habe ich mir die Aufgabe gestellt, den Kohärenzbereich des Barkhauseneffektes zu bestimmen, d. h. die mittlere räumliche Ausdehnung des Gebietes, in dem die Molekularmagnete gleichzeitig umklappen. Den Vorgang in einem solchen Gebiet wollen wir Elementarprozeß nennen, das Gebiet selbst ein Elementarvolumen.

Da die Zeitpunkte des Umklappens der Molekularmagnete in zwei verschiedenen Elementarvolumen ganz voneinander unabhängig sind, so muß man von vornherein erwarten, daß man, wenn man über einen Stahldraht zwei völlig gleich dimensionierte Spulen schiebt, die entweder hinter- oder gegeneinander geschaltet werden können, und sie über den Verstärker mit dem Saitengalvanometer verbindet, Effektstärken erhält, die verschieden ausfallen, je nachdem die Spulen hinter- oder gegeneinander geschaltet sind. Nennt man diese Effektstärken H bzw. G und bildet den Quotienten G/H, so wird dieser noch von dem gegenseitigen Abstande L der beiden Spulen abhängen, und zwar so, daß beim Abstande Null $\frac{G}{H} = 0$, bei sehr großem Abstande $\frac{G}{H} = 1$ wird. Kurzum, G/H wird eine Funktion von L sein, die den Typus der Fig. 11 hat, wobei die Schnelligkeit, mit der sich diese Funktion ihrem asymptotischen Wert 1 nähert, von der räumlichen Ausdehnung der Kohärenzbereiche abhängen wird.

---

[1]) U. Adelsberger, a. a. O.

Vorversuche bestätigten diese Erwartung. Es ergab sich beim Abstande $L = 0$ und Hintereinanderschaltung ein kräftiges Geräusch, während sich bei Gegeneinanderschaltung nur sehr schwache Höreffekte ergaben. Mit wachsendem Abstand nahm H ab und G zu, um sich asymptotisch einem mittleren Wert zu nähern, so daß schließlich die Effekte in beiden Schaltungen merklich gleich waren. Messung der Lautstärke in Abhängigkeit vom Abstande der Spulen durch Parallelohm ließ die Unterschiede der beiden Schaltungen für kleine L unschwer feststellen, ebenso wie sich bei Abständen L zwischen etwa 20—40 mm ein merkliches Gleichwerden der Effekte angeben ließ. Viel mehr ließ sich allerdings bei dieser rohen Methode nicht sagen.

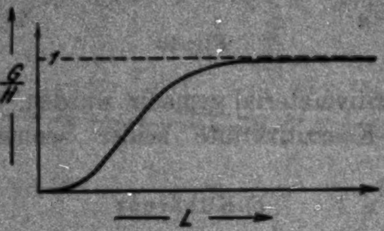


Fig. 11

Diese geschilderte Erscheinung scheint darauf hinzudeuten, daß in magnetischer Hinsicht der Probekörper aus einzelnen „Nestern“ bestimmter Länge besteht. Innerhalb dieser Kohärenzgebiete wird ein Umklappen der Molekularmagnete gleichzeitig oder jedenfalls in außerordentlich kleinen Zeiten ($< \frac{1}{2} \cdot 10^{-6}$ sec) erfolgen, wenn man eine Mitteilung Barkhausens[1]) so deuten will. Jeder gemessene Impuls stellt sich demnach als die Summe der Einwirkung von vielen willkürlich liegenden Kohärenzgebieten dar.

---

1) H. Barkhausen, Ztschr. f. techn. Phys. 5. Heft 11. S. 518. 1924.

Um tiefer in den Vorgang einzudringen, messen wir auf der Drahtachse von einem beliebigen Anfangspunkte aus die Abszissen x. An den Orten x und $x + L$ befinden sich zwei gleiche, schmale Induktionsspulen. Die Elementargebiete des Barkhauseneffektes mögen den ganzen Querschnitt des Drahtes erfüllen und die gleiche Länge l haben. Wir wollen nun den Einfluß eines Elementarprozesses, dessen Gebiet seinen Mittelpunkt an der Stelle ξ habe, auf die hinter- oder gegeneinander geschalteten beiden Spulen bestimmen.

Für einen plötzlichen Sprung des Induktionsflusses Φ wird nach § 3, Fig. 5, ein Strom im Galvanometer registriert, der genähert als eine einzige Periode einer Sinusschwingung angesehen werden kann. Die Amplitude φ dieser Sinusschwingung wird aber von dem Abstande des Elementargebietes von der betreffenden Spule abhängen, da die Änderung des Kraftlinienflusses cet. par. wesentlich durch diesen Umstand bedingt ist. Diese Funktion φ in ihrer Abhängigkeit von dem Abstande des Elementargebietes von der Spule soll später bestimmt werden. Jetzt sei nur so viel gesagt, daß sie offenbar einen durch Fig. 12 schematisch dargestellten Verlauf hat und daß der Abfall der Kurve von ihrem höchsten Punkte um so schneller vor sich gehen wird, je kleiner die Länge l des Elementargebietes ist; denn l ist natürlich Parameter der Funktion φ.

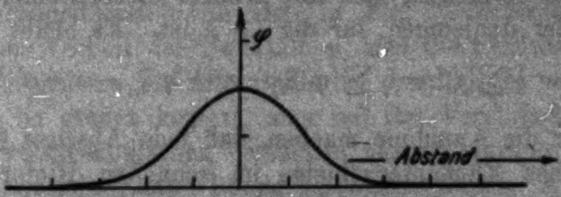


Fig. 12

Somit ist der durch einen Elementarprozeß bedingte Effekt an der Stelle ξ gegeben durch

$$\varphi(\xi - x)\sin(\omega t - \alpha) \pm \varphi(\xi - x - L)\sin(\omega t - \alpha),$$

wobei das obere Vorzeichen bei Hinter-, das untere bei Gegeneinanderschaltung gilt.

Summieren wir die Effekte sämtlicher Elementargebiete, deren Mittelpunkte an den Stellen ξ_i liegen mögen, und setzen zur Abkürzung

$$\varphi(\xi_i - x) \pm \varphi(\xi_i - x - L) = [i],$$

so erhalten wir

$$y = \sum_i [i] \sin(\omega t - \alpha_i).$$

Dabei sind, wegen der Unabhängigkeit der verschiedenen Elementargebiete voneinander, sämtliche Werte der Phasenkonstanten α_i zwischen $-\pi$ und $+\pi$ gleich wahrscheinlich. Der zeitliche quadratische Mittelwert nimmt also den Wert an

$$\overline{y^2} = \tfrac{1}{2} \sum_{ik} [i][k] \cos(\alpha_i - \alpha_k).$$

Wegen der Gleichwahrscheinlichkeit aller Werte der Phasenkonstanten vernichten sich alle Glieder dieser Summe gegenseitig außer denjenigen, für die $i = k$ ist. Es bleibt also

$$\overline{y^2} = \tfrac{1}{2} \sum_i [i]^2 = \tfrac{1}{2} \sum_i [\varphi(\xi_i - x) \pm \varphi(\xi_i - x - L)]^2.$$

Wenn wir die Annahme machen, daß jede Abszisse ξ_i Mittelpunkt eines Elementargebietes im schnellen Hintereinander sein kann, so dürfen wir die Summe durch eine Integration ersetzen und erhalten

$$\overline{y^2} = \tfrac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi^2(\xi - x)\, d\xi + \tfrac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi^2(\xi - x - L)\, d\xi$$

$$\pm \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(\xi - x)\, \varphi(\xi - x - L)\, d\xi.$$

Die Substitutionen $\xi - x = \xi'$ im ersten und dritten Integral, sowie $\xi - x - L = \xi''$ im zweiten Integral und nachträgliche Unterdrückung der Akzente ergibt

$$\overline{y^2} = \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi^2(\xi)\, d\xi \pm \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(\xi)\, \varphi(\xi - L)\, d\xi.$$

$\overline{y^2}$ ist also Funktion des gegenseitigen Spulenabstandes L sowie der Länge l des Kohärenzgebietes, da ja φ die Größe l als Parameter enthält. Speziell ergibt sich für $L = 0$

$$\overline{y^2} = 2 \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi^2(\xi)\, d\xi$$

bei Hintereinanderschaltung, $\overline{y^2} = 0$ bei Gegeneinanderschaltung und für $L \longrightarrow \infty$

$$\overline{y^2} = \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi^2(\xi)\,d\xi$$

für beide Schaltarten, da

$$\lim_{L \to \infty} \varphi(\xi - L) = \lim_{L \to \infty} \varphi(L - \xi) = 0$$

wird nach Fig. 12. Der Wert von $\overline{y^2}$ für Hintereinanderschaltung sei H, für Gegeneinanderschaltung G genannt und die Größe $P = \frac{G}{H}$ eingeführt, weil diese sich der Art, wie die Messungen ausgewertet wurden, besser anpaßt, als $\overline{y^2}$ selbst. Der schematische Verlauf von P als Funktion von L ist durch Fig. 11 angedeutet. Um den in Fig. 12 schematisch angedeuteten Verlauf der Funktion φ, also die Fernwirkung des Elementargebietes auf die Spule zu bestimmen, wurde der Vorgang im großen kopiert, aber mit der Vereinfachung, daß bei den makroskopischen Versuchen nur ein einziges Störungsgebiet jeweils bekannter Länge geschaffen wurde. Anstatt des für die Beobachtung der Barkhauseneffekte benutzten Stahldrahtes von 0,50 mm Ø wurde ein solcher aus magnetisch möglichst ähnlichem Material von 2,00 mm Ø genommen und entsprechend sämtliche Lineardimensionen, wie Durchmesser und Breite der Induktionsspulen sowie der Abstand von der Mitte des künstlichen Störungszentrums im Verhältnis 1 : 4 vergrößert. Die Störung wurde dadurch hervorgerufen, daß durch eine einlagige Spule der Länge l, die direkt auf den Draht gewickelt war, plötzlich ein Strom geschickt wurde, dessen Wirkung φ auf die Induktionsspule ballistisch beobachtet wurde. So konnte durch makroskopische Versuche φ als Funktion von L ermittelt werden, und da man der einlagigen Spule verschiedene Längen l geben konnte, wurde φ auch in seiner Abhängkeit von l ermittelt.

Aus dieser makroskopischen Funktion φ konnten dann durch graphische Integration die Integrale $\int_{-\infty}^{+\infty} \varphi^2(\xi)\,d\xi$ sowie $\int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(\xi)\,\varphi(\xi - L)\,d\xi$ gebildet werden, die $\overline{y^2}$ bei Vorhandensein von vielen Störungszentren bestimmen und die die oben definierte Funktion P zu berechnen erlauben.

Man erhält so eine Schar von makroskopischen Kurven $P(L)$ für die verschiedenen Parameter l, und auf Grund eines leicht verständlichen Ähnlichkeitssatzes aus der Theorie des Magnetismus muß sich die mikroskopische $P(L)$-Kurve in dieser Schar nach gehöriger Reduktion unter Berücksichtigung des Durchmesserverhältnisses 1:4 einfügen, so daß man aus dem Parameter l der mit dieser mikroskopischen Kurve zusammenfallenden makroskopischen Kurve der Schar (also aus der Länge der einlagigen, felderzeugenden Spule) auf die Länge des Kohärenzgebietes beim Barkhauseneffekt schließen kann.

Der Ansatz für den quadratischen Mittelwert $\overline{y^2}$ verlangt eigentlich, daß man für jede Abszisse der registrierten Kurve das Quadrat der Ordinaten bildet und aus diesen Größen den Mittelwert nimmt bzw. bei vorgeschriebener Strecke $\Delta\mathfrak{H}$ die Summe dieser Quadrate berechnet. Abweichend hiervon sind bei den früheren Auswertungen die Summe der absoluten Beträge der größten Elongationen ausgewertet worden.

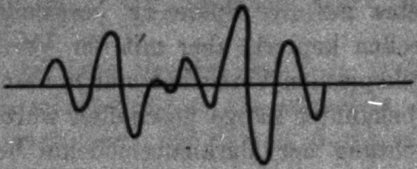


Fig. 13

Über diesen Unterschied ist noch ein Wort zu sagen:

Soweit man die registrierte Kurve als zusammengesetzt aus einer Folge von einzelnen Sinusschwingungen verschiedener Amplituden ansehen kann, wie Fig. 13 es schematisch angibt, kommt es auf dasselbe heraus, ob man, wie das bei $\overline{y^2}$ bzw. $|\bar{y}|$ geschehen muß, die Summe *aller* Ordinatenwerte bildet, oder ob man nur die Summe der Maximalelongationen berücksichtigt; denn die einen Größen sind den andern proportional, und diese Proportionalitätsfaktoren fallen bei der Quotientenbildung in P heraus. Es kommen also nur die Differenzen zwischen $\overline{y^2}$ und $|\bar{y}|$, abgesehen von etwaigen Proportionalitätsfaktoren, in Frage. Wie man leicht sieht, ist die erste Größe größer als die zweite. Der Unterschied macht sich aber um so weniger geltend, je geringer die Schwankungen der Amplituden sind und wird noch zudem durch die zur Berechnung von P nötige Quotientenbildung verringert.

Das Verhalten von $|\bar{y}|$ ist analytisch nicht so leicht zu übersehen. Deshalb soll bei der Statistik zwar die alte Auswertung der absoluten Amplitudensumme beibehalten werden, diese aber ruhig mit den Wurzeln der auf der quadratischen Mittelung basierten P-Werte verglichen werden.

Dazu kommt noch, daß es nicht zweckmäßig schien, den Kurvenverlauf selbst zum Vergleich der mikro- und makroskopischen Messungen heranzuziehen. Da die P-Kurve den Wert 1 theoretisch zwar erst für unendlich große L annimmt, praktisch aber an einer wohl definierten Stelle erreicht, so empfahl es sich, diesen Punkt, also die Abszisse L für die P praktisch gleich 1 wird, zu bestimmen, zumal hierbei die gesuchte Abhängkeit von l stark hervortritt. Das wird so genauer, als wenn die ganze P-Kurve trotz ihrer umfangreichen Statistik (es wurden etwa 50000 Amplituden ausgezählt) zur Auswertung benutzt wurde.

Außerdem war man ja für den Mündungspunkt der P-Kurve in die Gerade $P = 1$ von der Art der Auswertung unabhängig, d. h. es durfte ohne merklichen Fehler die einfache Summation angewendet werden.

Es seien nun zuerst die mikroskopischen Aufnahmen gegeben.

Die Messungen wurden an der schon erwähnten Stahlprobe durchgeführt. Dazu waren zwei kleine Aufnahmespulen körperlos gewickelt (je 3025 Windungen, Cu 0,04 mm Ø, Rubinemaille, $\Phi_i = 2{,}5$ mm, $\Phi_a = 12{,}5$ mm; Länge in axialer Richtung 2,5 mm) an den Stirnflächen zweier Holzzylinder befestigt, die sich innerhalb der Vormagnetisierungsspule klemmend bewegen ließen. In den spulenfreien Stirnflächen war je eine Messingstange eingelassen, so daß zwischen den beiden herausragenden Messingenden jeder gebrauchte Abstand mittels einer Schublehre genau eingestellt werden konnte.

Mittels Kopfhörer und Probeaufnahmen wurde wiederum ein zur Registrierung günstiger Punkt der Hysteresisschleife ermittelt, damit bei Hinter- und Gegenschaltung gut auszählbare Amplituden erhalten wurden. Fig. 14, Taf. X zeigt zwei Aufnahmen bei Hinter- und Gegenschaltung. Natürlich waren bei der endlichen Dicke der Spulen (Entfernung Spulenmitte zu Spulenmitte 3,5 mm) bei Gegenschaltung auch bei direkter Berührung der Spulen noch merkliche Effekte vorhanden.

Es sei übrigens darauf hingewiesen, daß die den Kohärenzberechnungen zugrunde liegende, in Fig. 11 schematisch erläuterte Abhängigkeit der Effektstärke vom Abstand der Spulen nicht etwa durch irgendeine Unsymmetrie im magnetischen Verhalten des verwendeten Probedrahtes bedingt oder beeinflußt war. Tab. 8 zeigt eine Kontrollmessung hierzu. Die Aufnahmespule saß einmal in der Mitte des Probedrahtes, dann 15 bzw. 30 mm links und rechts verschoben, so daß bei festgehaltener absoluter Feldstärke $\mathfrak{H}$ und gleicher Schrittlänge $\Delta \mathfrak{H}$ die Summe der Effekte bei linker und rechter Verschiebung der Spule von der Mitte des Drahtes konstant sein muß, falls der verwendete Draht frei von Irregularitäten ist. Die gute Erfüllung dieser Bedingung (etwa 1 Proz. Abweichung maximal) spricht außerdem noch für die gute Reproduzierbarkeit der jeweiligen Feldstärke.

Tabelle 8

Stellung der Spule	$\Sigma_{\text{korr.}}$	Mittel aus links und rechts	
		für	
30 mm rechts	761	30 mm	816
15 mm rechts	836	15 mm	829
Mitte	824	Mitte	824
15 mm links	822		
30 mm links	870		

Es wurden nun, wie früher, für jeweils gleiches $\Delta \mathfrak{H}$ bei „Hinter“- und „Gegenschaltung“ die Effekte in Abhängigkeit von dem Spulenabstand L registriert und summiert. Die einzelnen Meßreihen sind bei verschiedenen Schrittlängen aufgenommen, doch fällt diese Abhängigkeit bei der Quotientenbildung heraus, da immer bei einem bestimmten Abstand L und bei einem bestimmten Felde $\mathfrak{H}$ die Schrittlänge $\Delta \mathfrak{H}$ dieselbe blieb. Deshalb wurden die Aufnahmen für einen bestimmten Abstand L und beide Schaltarten jeweils auf beiden Hysteresisästen gemacht oder bei beiden nur auf dem aufsteigenden bzw. nur auf dem absteigenden Ast registriert, so daß dadurch eine etwaige, durch Unsymmetrie der Hysteresisschleife bedingte Veränderung der Effektstärke herausfiel.

Tab. 9 zeigt das vollständige Resultat einer Meßreihe.
Spalte 1 enthält Abstand von Spulenmitte zu Spulenmitte,
„ 2 „ die Summe der Amplituden, $\sum$,
„ 3 „ ihre Anzahl n,
„ 4 „ Korrektion (hier größer als sonst),
„ 5 „ $\sum_{\text{korr.}}$,
„ 6 „ Schaltung, ob hinter H oder gegen G,
„ 7 „ den Quotienten, d. h. die Funktion P in Prozenten des Grenzwertes.

Tabelle 9

Mikroskopische Effektmessung

1	2	3	4	5	6	7
L	$\sum$	n	Korr.	$\sum_{\text{korr.}}$	Schaltung	%
5,5	1083	222	333	750	G	28,8
	2944	214	321	2623	H	
10,5	1756	227	341	1415	G	73,5
	2219	197	296	1923	H	
15,5	2320	231	347	1973	G	87,7
	2621	245	368	2253	H	
25,5	2544	229	344	2200	G	95,6
	2672	347	371	2301	H	
35,5	2261	239	359	1902	G	101
	2243	249	374	1869	H	

Tabelle 10

Kohärenzmessungen

1	2	3	4	5	6	7	8
L	$4L$	P					Mittel (%)
3,5	14	—	25,7	16,1	17,9	17,0	19,0
5,5	22	28,8	32,6	33,2	—	33,5	34,5
7,5	30	—	49,0	41,7	—	—	45,4
9,5	38	—	55,7	49,5	—	—	52,6
10,5	42	73,5	71,5	61,3	—	—	66,7
13,5	54	—	78,1	—	78,3	—	78,2
15,5	62	87,5	—	—	—	70,6	79,1
17,5	70	—	—	—	—	88,6	88,6
18,5	74	—	96,7	—	81,8	—	89,3
19,5	78	—	—	—	—	90	90,0
21,5	86	—	—	—	—	91,0	91,0
25,5	102	95,5	—	—	—	—	95,5
28,5	114	—	—	—	98,0	—	98,0
34,5	138	101	—	—	—	100	100,5
43,5	174	—	—	—	—	102	102
63,5	254	—	—	—	—	99	99,0

Tab. 10 zeigt die Ergebnisse von 5 Meßreihen.

Spalte 1 enthält Abstand L.
„ 2 $4L$, d. h. den auf makroskopische Skala vergrößerten mikroskopischen Abstand.
„ 3—7 das Resultat P der einzelnen Meßreihen in Prozenten des Grenzwertes.
„ 8 das Mittel.

Tab. 11 zeigt die makroskopisch ermittelte Abhängigkeit der Funktion $P(L)$ für verschiedene Werte von l.

Tabelle 11

Makroskopische Messung

L	$\sqrt{P(L)}$			
	$l = 5$	$= 10$	$= 30$	$= 55$
0	0	0	0	0
5	17,9	—	—	—
10	29,1	—	22,4	10
15	36,0	27,9	—	—
20	45,9	—	38,6	—
25	51,8	47,4	—	—
30	—	—	54,2	43,8
35	65,9	62,2	—	—
40	—	—	—	—
45	76,5	—	—	—
50	—	78,0	75,6	68,6
55	84,5	—	—	—
60	90,4	84,5	—	—
70	93,5	90,0	86,4	83,2
75	—	—	—	—
80	97,0	94,4	—	—
85	—	—	—	—
90	99,0	97,0	93,0	90,8
95	—	—	—	—
100	—	98,3	—	—
110	—	—	95,7	92,0
120	—	—	—	—
130	—	—	97,7	94,0
140	—	—	—	—
150	—	—	—	—
160	—	—	98,7	—
170	—	—	—	—
180	—	—	—	—

Das Kurvenblatt Fig. 15 bringt den Verlauf dieser Kurven sowie der mikroskopisch ermittelten Abhängigkeit. Wie schon gesagt, sollen aus dem Verlauf der beiden Kurvenarten keine Schlüsse gezogen werden, sondern wir wollen den Punkt heraus-

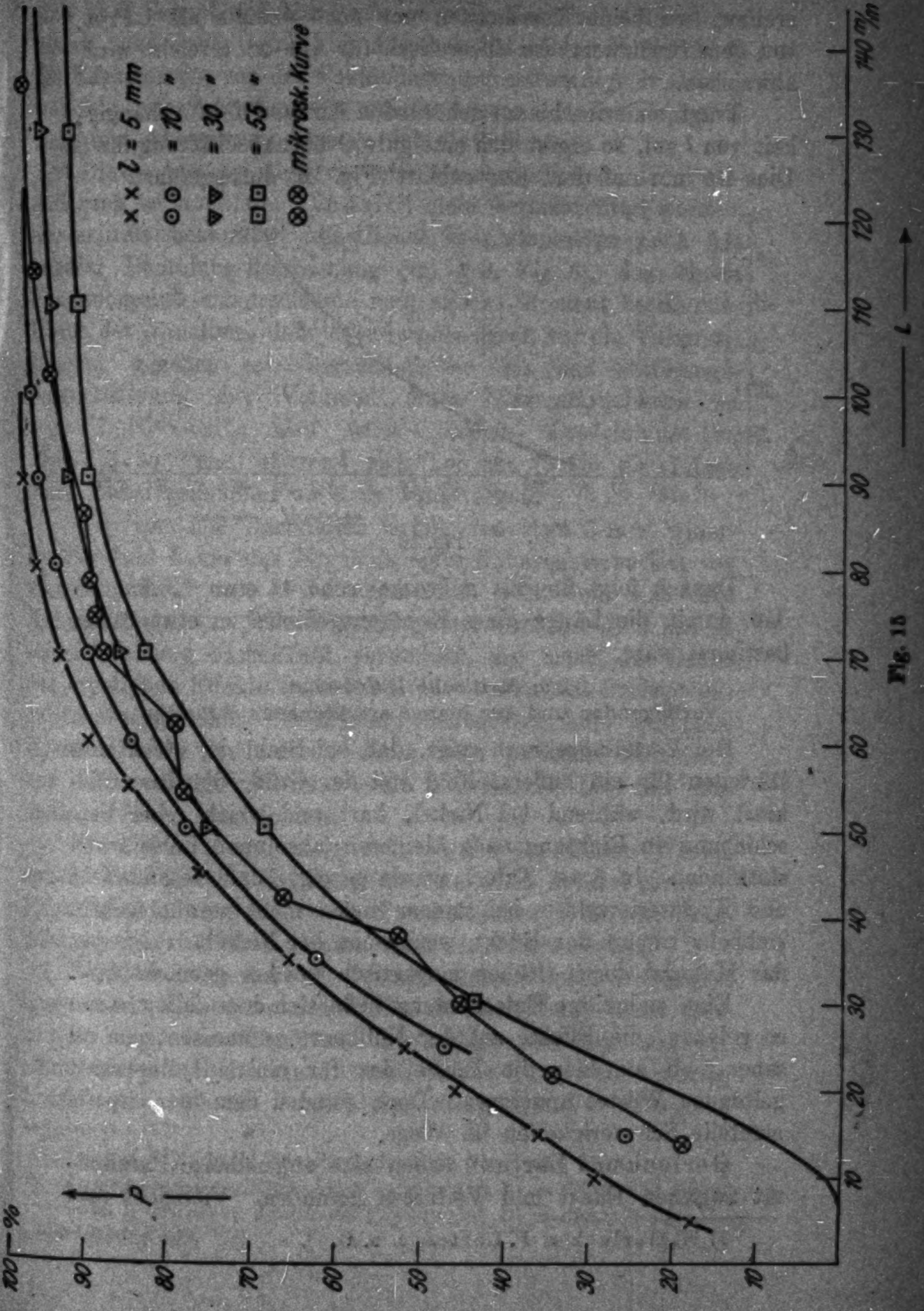

× × l = 5 mm
⊙ ⊙ = 10 "
▽ ▽ = 30 "
⊡ ⊡ = 55 "
⊗ ⊗ mikrosk. Kurve
%
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
p
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
110
120
130
140 m/m
l

Fig. 15

greifen, wo beide Kurvenarten nur noch weniger als 1 Proz. von dem Grenzwert, der theoretisch für $L = \infty$ erreicht wird, abweichen.

Trägt man den hierzu gehörenden Abstand L in Abhängigkeit von l auf, so ergibt sich eine gute Größenabschätzung für l. Dies ist nun auf dem Kurvenblatt (Fig. 16) durchgeführt.

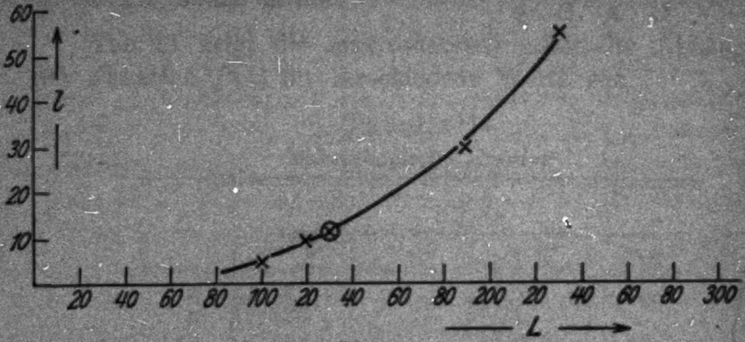


Fig. 16

Danach folgt für das mikroskopische $4l$ etwa 12 mm, so daß damit die Länge eines Kohärenzgebietes zu etwa 3 mm bestimmt wäre.

§ 5. Kritische Diskussion vorliegender und der bisher erschienenen Arbeiten

Die Verteilungskurve zeigt, daß bei Stahl der Effekt am stärksten für ein äußeres Feld von der Größe der Koerzitivkraft wird, während bei Nickel, hart und weich, eine Verschiebung in Richtung nach kleineren (absoluten) Feldstärken stattfindet. In § 4a, Tab. 7 wurde gezeigt, daß Gesamteffekt und Hysteresisverluste bei reinem Nickel nicht parallel gehen, vielmehr nimmt der Effekt, wenigstens bei Nickel, zu, wenn das Material durch Glühen magnetisch weicher gemacht wird.

Eine endgültige Entscheidung ließe sich hier fällen, wenn es gelänge, die Effekte auf der Nullkurve zu messen, um zu sehen, ob sie hier die Hälfte des für einen Hysteresisast geltenden Wertes annehmen. Doch standen dem hier experimentelle Schwierigkeiten im Wege.

Gerlach und Lertes[1]) haben eine angenäherte Parallelität zwischen Effekt und Verlusten gefunden. Vielleicht läßt sich aber ihre Abweichung von unserem Resultat dadurch erklären, daß nach Gerlachs Angaben bei seiner Meßmethode die Effektsumme von der Feldänderungsgeschwindigkeit abhing, während, wie vorher gezeigt wurde, unsere Art der Registrierung und Auswertung hiervon unbeeinflußt war.

---

[1]) W. Gerlach u. P. Lertes, a. a. O.

Diese Abhängigkeit von der Geschwindigkeit der Feldänderung ist auch von Tyndall[1]) nicht berücksichtigt worden, der mittels bekannter, künstlicher Induktionsstöße nach Art unserer Dämpfungsbestimmung (vgl. § 3, Fig. 6), das einem Spannungsstoß entsprechende magnetische Moment bestimmte. Unter der Annahme, daß jeder Impuls durch nur ein Volumenelement gegeben sei, berechnete er aus der Sättigungsmagnetisierung das Volumen eines Elementargebietes zu $v = 1{,}7 \cdot 10^{-6}$ cm^3, also seine lineare Ausdehnung zu $v^{1/3} = 1{,}2 \cdot 10^{-2}$ cm, während sich bei uns (§ 4b) die Länge eines Kohärenzgebietes zu etwa 3 mm ergab.

Der von uns ermittelten Größe von etwa 3 mm widerspricht wohl kaum das Ergebnis eines Kohärenzversuches von van der Pol[2]) mit 2 Galvanometern, nach dem sich eine Kohärenzlänge von 70 mm ergab; denn van der Pol hat zu seiner Messung Nickelstahl verwendet, der nach der Größe der erhaltenen Effekte zu urteilen (sie wurden mit Drehspulengalvanometern ohne Verstärkung beobachtet) eine anormale Hysteresiskurve hat, deren steile Äste plötzlich eintreten[3]) und fast vertikal verlaufen. Sein Material ist also mit dem meinigen nicht vergleichbar.

Für die Größenordnung des von mir ermittelten Wertes spricht die Tatsache, das Eisenfeilspäne einen äußerst geringen Effekt geben, was nach dem Tyndallschen Wert der Ausdehnung des Kohärenzgebietes nicht zu erwarten wäre.

Übrigens kann man die Wirkung der endlichen Kohärenzlänge schon folgendermaßen qualitativ feststellen. Wenn man nämlich mit dem Kopfhörer beobachtet, so tritt nur bei schmalen Spulen (Maximum 10 mm axiale Länge) ein scharfes Krachen ein, während längere über den ganzen Versuchsdraht gewickelte Spulen vielmehr ein sanftes Rauschen geben entsprechend dem Umstand, daß bedeutend mehr untereinander inkohärente Umklappzentren erfaßt werden.

---

[1]) A. M. Tyndall, The Phys. Rev. (2) 24. S. 439. 1924.

[2]) Van der Pol, Proc. Acad. Amsterdam, Nr. 4. 23. S. 637. 1920.

[3]) M. R. Forrer, Journ. de Physique et Le Radium, 6. sér., 7. p. 109. 1926 (Avril).

Gerlach und Lertes versuchen den Effekt als den diskontinuierlichen Ausgleich rein mechanischer Spannungen zu erklären, die durch die Magnetostriktion bei der Magnetisierung auftreten. Demgegenüber ist aber festzustellen, daß sich dann nicht eine bestimmte Kohärenzlänge angeben ließe.

§ 6. Zusammenfassung

1. Es wird mit Hilfe hoher Verstärkung und Saitengalvanometer die Verteilung des Barkhauseneffekts über die Hysteresisschleife für verschiedene Materialien angegeben.

2. Die Größe und Anzahl der erhaltenen Effekte sind von der Geschwindigkeit der Feldänderung abhängig, die Summe der Effektamplituden ist von ihr aber unabhängig.

3. Wärmeverluste und Effekte gehen, wenigstens bei Nickel, nicht parallel, wohl aber ist zu beachten, daß die Verteilung der Barkhauseneffekte über die Hysteresisschleife ungefähr ebenso aussieht, wie die von Adelsberger festgestellte Verteilung der Wärmeentwicklung, und daß diejenigen magnetischen Vorgänge, die als reversibel angesehen werden müssen, nicht von Barkhauseneffekten begleitet sind.

4. Mit Hilfe makroskopischer, künstlich nachgebildeter Effekte wird die Länge eines „magnetischen Nestes", d. h. eines Kohärenzgebietes zu etwa 3 mm bestimmt.

Zum Schluß der Arbeit sei der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die leihweise Überlassung des Saitengalvanometers samt photographischer Registriereinrichtung gedankt.

Ganz besonders aber möchte ich Hrn. Prof. Gans, der auch die Anregung zu dieser Arbeit gab, meinen aufrichtigsten Dank für seine stets bereitwillige und fördernde Hilfe aussprechen.

Königsberg i. Pr., 20. Juni 1928. II. Physikal. Institut.

(Eingegangen 1. Oktober 1928)

2. *Neubestimmung der internationalen elektrischen Widerstandseinheit;*

von H. v. Steinwehr und A. Schulze

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt)

(Hierzu Tafel XI)

Inhaltsverzeichnis: Einleitung. — I. Kalibrierung der Ohmrohre; 1. Kalibrierung der neuen Ohmrohre I, II, III, IV und Vb; 2. Kalibrierung der alten Rohre XI und XIV. — II. Messung der Länge bei 0°. — III. Auswägung der Ohmrohre. — IV. Berechnung des elektrischen Widerstandes der Rohre; 1. Widerstand der Rohre; 2. Ausbreitungswiderstand. — V. Vergleichung des Ausbreitungswiderstandes bei großen und kleinen Endgefäßen. — VI. Änderung der geometrischen Dimensionen der alten Rohre. — VII. Vergleichung des Widerstandes der 10 Rohre bei 0° mit den Drahtnormalen der Reichsanstalt; 1. Das Eisbad für die Ohmrohre; 2. Die elektrischen Messungen; 3. Vergleichung der Drahtnormalen der Reichsanstalt untereinander und mit den Gebrauchsnormalen; 4. Relative zeitliche Konstanz der Drahtnormalen. — VIII. Zusammenstellung der Resultate. — IX. Vergleichung der Quecksilberkopien im Quarzrohr („Quarzkopien") mit den Drahtnormalen der Reichsanstalt. — X. Vergleichung der deutschen und britischen Widerstandseinheit.

Einleitung[1]

Durch die Beschlüsse der Londoner Konferenz über elektrische Einheiten vom Jahre 1908 wurden hinsichtlich des internationalen Ohm Bedingungen festgesetzt, die zwar im wesentlichen den Vorschriften des deutschen Gesetzes über elektrische Einheiten vom Jahre 1908 genügten; in einem

---

[1] Frühere Veröffentlichungen der Reichsanstalt über den gleichen Gegenstand: **W. Jaeger**, Die Quecksilbernormale der Phys.-Techn. Reichsanstalt für das Ohm, Wiss. Abh. der Reichsanstalt Bd. II. S. 379; **W. Jaeger** u. **K. Kahle**, Dasselbe Fortsetzung I, ebenda Bd. III. S. 95; **W. Jaeger** u. **H. Diesselhorst**, Dasselbe Fortsetzung II, ebenda Bd. IV. S. 115; **W. Jaeger** u. **H. Diesselhorst**, Dasselbe Fortsetzung III, ebenda Bd. IV. S. 193; **W. Jaeger** u. **H. v. Steinwehr**, Über die Widerstandseinheit der Phys.-Techn. Reichsanstalt (Fortsetzung IV) Ztschr. f. Instrkde. **33**. S. 293. 1913.

Punkte jedoch, der Größe der Endgefäße der Quecksilberrohre, wichen sie erheblich von der für Deutschland geltenden Vorschrift ab. Durch die gleichen Beschlüsse war die Reichsanstalt genötigt, eine Anzahl neuer Ohmrohre zu beschaffen, die den neuen Festsetzungen entsprachen. An der Fertigstellung dieser Rohre ist mit mehrfachen Unterbrechungen, die teils durch Wechsel des wissenschaftlichen Personals, teils durch andere Arbeiten, besonders aber durch den Krieg (5 Jahre) veranlaßt waren, seit dem Jahre 1909 gearbeitet worden.

In dem Teil I—VIII der vorliegenden Untersuchung sind die Ergebnisse der Messungen an den fünf neuen und den bis dahin gebrauchten fünf alten Rohren zusammengestellt.[1])

Bevor jedoch hierauf näher eingegangen werden kann, muß die letzte Veröffentlichung der Reichsanstalt aus dem Jahre 1913: Über die Widerstandseinheit der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt[2]), einer eingehenderen Betrachtung unterzogen werden.

In dieser Arbeit sind die Messungen der Reichsanstalt aus den Jahren 1905—1912 zusammengefaßt. Sie erstrecken sich nur auf die Quecksilberrohre XI und XIV[3]) und ergeben einen Unterschied beider von rund 68 Millionteln, der innerhalb dieser Zeit nur geringen Schwankungen unterworfen ist. Dieser Unterschied hat nicht zu allen Zeiten bestanden, wie aus der Tabelle auf S. 296 der erwähnten Untersuchung hervorgeht, in der die Ergebnisse aller Messungen an den Ohmrohren vom Jahre 1892 an zusammengestellt sind. Aus dieser Tabelle, die unter der Annahme aufgestellt ist, daß die Rohre bei der Messung genau 0° C besessen haben, geht hervor, daß, wenn man, wie das früher stets geschehen ist, die bei der ersten Auswertung der Rohre gewonnenen Werte zugrunde legt, die Differenz des Mittels der *Büchsenwerte*, welche sich durch Vergleichung der Büchsen mit den Rohren aus beiden Rohren ergibt, keinen konstanten Wert besitzt. Der Unterschied der beiden Rohre ist vielmehr in den ersten 12 Jahren langsam von $7 \cdot 10^{-6}$ auf $70 \cdot 10^{-6}$ angestiegen, um von da ab konstant zu bleiben. Trotz dieses relativ verschiedenen Verhaltens der beiden Rohre ist ihr Mittelwert, verglichen mit dem Büchsenmittel während der ganzen Zeit, abgesehen von kleinen unbedeutenden Schwankungen, konstant geblieben. Man konnte daher mit gutem Rechte annehmen, daß in betreff der Aufrechterhaltung der Widerstandseinheit keine Bedenken geltend gemacht werden konnten.

---

[1]) Dieser Teil der Arbeit ist mit dem gesamten Beobachtungsmaterial bereits in den Wissenschaftl. Abhandl. der Reichsanstalt Nr. 11, S. 75. 1927 veröffentlicht.

[2]) a. a. O. S. 293.

[3]) a. a. O. S. 296.

Gegenüber dem bis dahin festgehaltenen Mittelwert M der Normalbüchsen von $1 + 1745 \cdot 10^{-6}$, der auch heute noch den Prüfungen der Reichsanstalt zugrunde gelegt wird, zeigte der damals neuberechnete Wert $(1 + 1727 \cdot 10^{-6})$ einen Unterschied von $18 \cdot 10^{-6}$, der in der erwähnten Veröffentlichung mitgeteilt und als wahrscheinlicher Mittelwert der Büchsen bezeichnet wird.

Allen bisher in Betracht gezogenen Messungen an den Ohmrohren (bis 1913) lag die Annahme zugrunde, daß die Dimensionen der Rohre, die aus gut gealtertem Jenaer Glas 16III hergestellt waren, keine die Grenzen der Messungsfehler übersteigenden Änderungen erlitten hätten. Daß diese Annahme nicht zutrifft, haben die in der vorliegenden Untersuchung gewonnenen Ergebnisse gezeigt, eine Tatsache, die auch durch die an den britischen Ohmrohren wiederholt ausgeführten Dimensionsbestimmungen bestätigt wird.

Die Differenzen der beiden Rohre XI und XIV, die, wie die Tabelle[1]) zeigt, anfangs klein waren, später aber nicht unerhebliche Beträge angenommen haben, finden hierdurch ihre Aufklärung. Die aus der Vergleichung der Rohre mit den Büchsen gewonnenen Werte für die letzteren sind infolgedessen mit einer gewissen Unsicherheit behaftet, die um so größer ist, je größer der Zeitraum ist, der seit der ersten geometrischen Auswertung der Ohmrohre verstrichen ist.

Das oben besprochene Verhalten der Ohmrohre ist jedoch nicht der einzige Mangel, der den Wert der vor dem Kriege angestellten Messungen beeinträchtigt. Eine weitere, wenn auch nicht sehr große Unsicherheit, die übrigens bereits in der erwähnten Abhandlung[1]) erkannt worden ist, liegt in der Feststellung der Temperatur der Rohre, die möglichst genau 0° betragen soll. Da eine genaue Messung der Temperatur der Rohre bei der großen Länge derselben nicht möglich ist, so muß durch Wahl der Anordnung dafür Sorge getragen werden, daß dies Ziel erreicht wird. Wenn man bedenkt, daß bereits 0,01° fast $1 \cdot 10^{-5}$ Abweichung des Widerstandswertes ausmacht, so erkennt man, daß es bei der Größe des Eisbades besonderer Vorkehrungen bedarf, damit die Temperatur der Rohre nicht um mehr als einige Tausendstel Grade von 0° abweicht.

---

[1]) a. a. O. S. 296.

Hierauf wird bei der Besprechung der elektrischen Messungen näher eingegangen werden.

I. Kalibrierung der Ohmrohre

1. Kalibrierung der neuen Ohmrohre I, II, III, IV und Vb

Da es erwünscht ist, Rohre möglichst gleichmäßigen Kalibers für die Ohmnormalen zu verwenden, so wurden die erforderlichen 5 Rohre aus einer Anzahl von 60 Röhren, aus Glas 59III, die zu diesem Zweck der Reichsanstalt von der Firma Schott u. Gen. in Jena zur Verfügung gestellt waren, auf Grund einer vorläufigen Kalibrierung durch Hrn. Dr. Feustel ausgewählt. Sie wurden zum Zwecke einer genauen Kalibrierung durch den Thermometerfabrikanten Richter in Berlin gerade gerichtet, mit einer Teilung in Millimeter versehen und gealtert. An allen fünf Rohren wurden nunmehr die Teilungsfehler von Stück zu Stück und von 2 cm zu 2 cm durch Hrn. Dr. Faßbender bestimmt. Die Messungen wurden am Komparator der PTR. I (alt) der Firma Sommer und Runge ausgeführt. Die Bestimmung von Strich zu Strich geschah in der Weise, daß das zu untersuchende Rohr auf dem Komparator befestigt wurde, während das Mikroskop vermittelst der Schraube von Millimeter zu Millimeter verschoben wurde. Diese Messungen wurden nicht weiter verwertet, sondern dienten nur dazu, festzustellen, ob Striche vorhanden waren, die mit anderen Fehlern als die benachbarten Striche behaftet sind. Es wurden jedoch keine Fehler gefunden, welche die Kontinuität wesentlich unterbrechen. Unter diesen Umständen genügt es, die Teilung

---

1) a. a. O. S. 295.

in Intervallen von 2 cm genau zu untersuchen, während bei den alten Ohmrohren[1]) Intervalle von 10, 20, 30, 40 und 50 cm untersucht worden waren. Für die Bestimmung der Teilungsfehler von 2 cm zu 2 cm waren an dem Schlitten der Teilmaschine zwei Ablesemikroskope befestigt, deren eines auf den Normalmaßstab 1890 eingestellt wurde, während das Okularmikrometer des anderen auf den zu untersuchenden Teilstrich des Ohmrohres eingestellt wurde. Die Skala des Mikrometers wurde in Skalenteilen des Rohres, d. h. in Millimeter geeicht. Bei Rohr III wurde eine weitere Messung in Abständen von 10 zu 10 cm ausgeführt, die sehr gut mit der ersteren übereinstimmte.

Die Kalibrierung der Rohre wurde nach der bereits von W. Jaeger[2]) angegebenen Methode ausgeführt, und zwar wurde in der Weise verfahren, daß man eine Kalibrierung der Intervalle 0—20, 20—40 usw. mit einem Faden von etwa 20 mm Länge und der Intervalle 0—100, 100—200 usw. mit einem Faden von etwa 100 mm Länge anstellte und schließlich die Korrektion der Mitte des Rohres (Teilstrich 500) durch einen Faden von der halben Rohrlänge bestimmte. Die Länge der Fäden wurde von Basis zu Basis ermittelt und eine Korrektion wegen der Quecksilberkuppe zugefügt. Die Berücksichtigung einer weiteren von den Teilungsfehlern verursachten Korrektion ergibt dann die endgültigen, sogenannten „korrigierten Fadenlängen“. Die Abweichungen der Fadenlängen der beiden Beobachtungsreihen (vorwärts—rückwärts) vom Mittel betragen nur wenige Hundertstel Millimeter.

Auf diese Weise erhält man die Kaliberkorrektionen in der ersten Annäherung, da die Einstellungen der Fadenenden nicht mit den Strichen zusammenfallen, für die man die Korrektionen haben will. Um die zweite Annäherung zu erhalten, müßte man diese Einstellungen mit Hilfe der graphischen Kaliberkurve korrigieren. Dies ist jedoch für die neuen Rohre I bis Vb unterblieben, da die Kaliberkorrektionen sehr klein sind und somit eine zweite Annäherungsrechnung ohne Einfluß auf das Resultat ist.

---

[1]) Abh. Bd. II. S. 385, 452, 460; Bd. III. S. 98, 120, 126, 132.

[2]) Ebenda S. 388.

Nachdem die mit dem 100-mm-Faden erhaltenen Kaliberkorrektionen auf die Teilsysteme (0—500, 500—1000) und dann die mit dem 20-mm-Faden erhaltenen Korrektionen auf die Teilsysteme (0—100, 100—200, . . ., 900—1000) transformiert sind, ergeben sich dann die endgültigen Kaliberkorrektionen.

In den Figg. 1—5 findet sich die graphische Darstellung der Kaliberkurven für die einzelnen Rohre. Der Sinn der Korrektionen ist derart, daß durch Addition derselben zu den Einstellungen der Fadenenden diejenige Länge erhalten wird, welche der Faden in einem zylindrischen Rohr besitzen würde.

Bezeichnet man mit y_m und y_n die Kaliberkorrektionen an den Punkten m und n, so erhält man als mittleren relativen Querschnitt s zwischen diesen beiden Punkten (bezogen auf den mittleren Querschnitt des ganzen Rohres als Einheit) — wie ohne weiteres aus der Bedeutung der Kaliberkorrektionen folgt[1]) —:

$$(1) \qquad s = \frac{m + y_m - (n + y_n)}{m - n} = 1 + \frac{y_m - y_n}{m - n}\,.$$

Der Kaliberfaktor für das ganze Rohr:

$$(2) \qquad C = \frac{1}{n}\sum_{1}^{n}\frac{1}{s}$$

ist aus der Summe der reziproken Querschnitte berechnet.

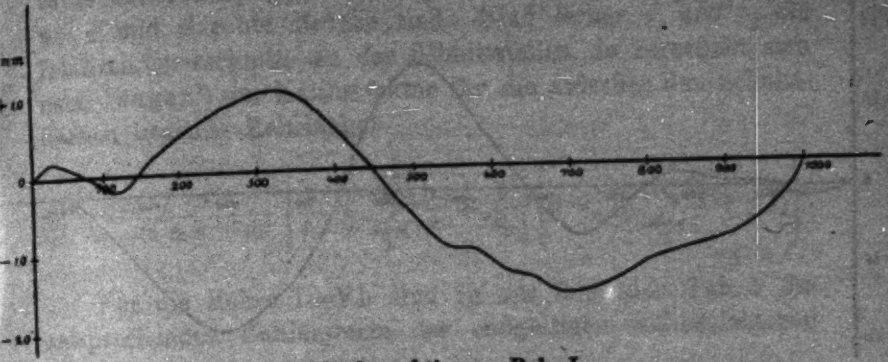
Nach dem Kalibrieren wurde von den Rohren so viel abgeschnitten, daß der Widerstand einem Ohm möglichst nahe kam. Das Durchschneiden der Rohre und Schleifen der Endflächen ist von der Firma Schmidt u. Haensch, Berlin, ausgeführt worden; die Endflächen wurden spiegelnd und möglichst eben poliert.

Die Abstände der Schnittflächen von den nächsten Teilstrichen sind mikrometrisch ermittelt worden. Für die zwischen den Schnittflächen liegenden Rohrlängen ergeben sich andere Werte des Kaliberfaktors.

Da nun die Schnittflächen nicht mit einem bei der Kalibrierung benutzten Strich zusammenfallen, so müssen diese

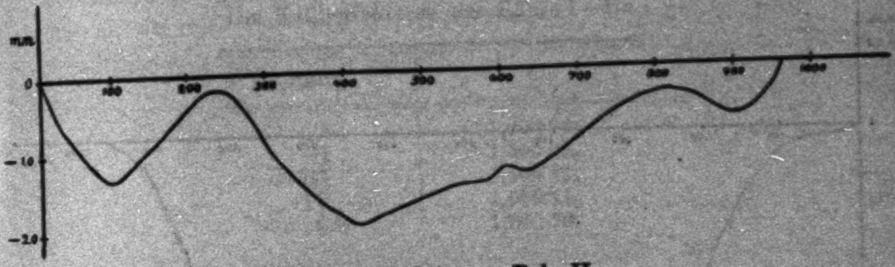
---

1) Vgl. **W. Jaeger**, a. a. O. S. 398.



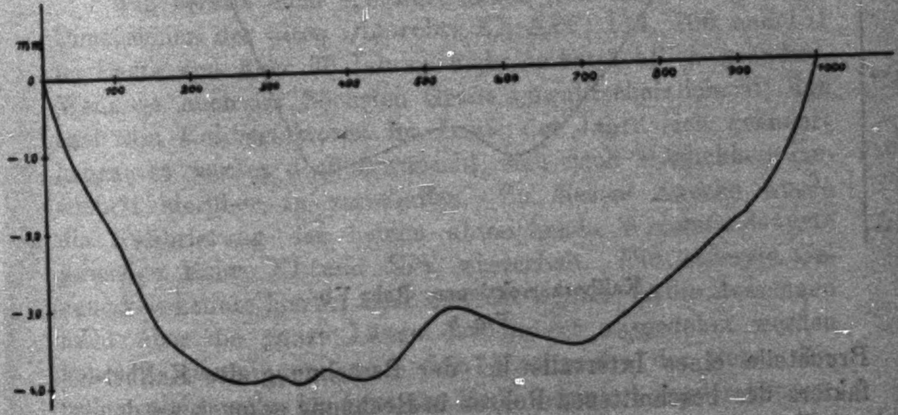
Kaliberkorrektionen: Rohr I

Fig. 1



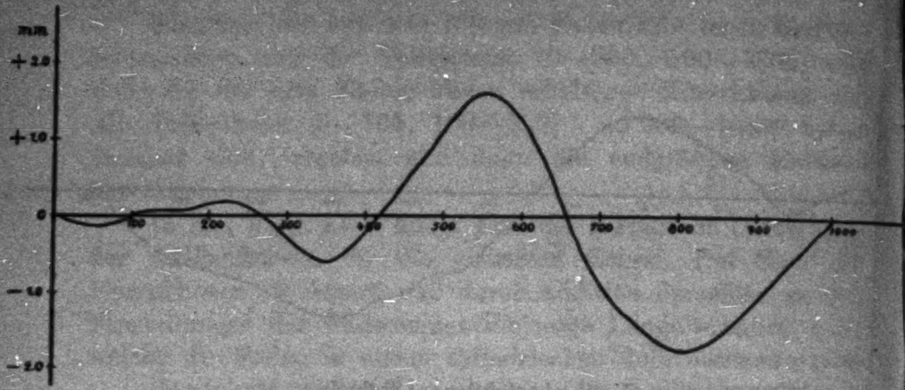
Kaliberkorrektionen: Rohr II

Fig. 2

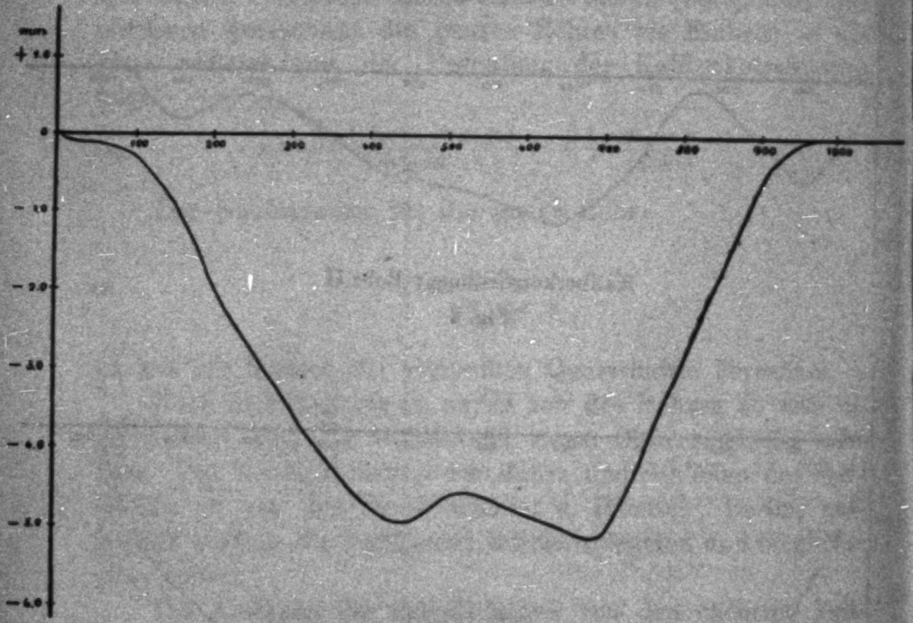


Kaliberkorrektionen: Rohr III

Fig. 3



Kaliberkorrektionen: Rohr IV
Fig. 4



Kaliberkorrektionen: Rohr Vb
Fig. 5

Bruchteile eines Intervalls bei der Berechnung des Kaliberfaktors des beschnittenen Rohres in Rechnung gezogen werden.

Die ganze zwischen den Schnittstellen gemessene Länge des Rohres bei 0° bestehe aus n-Intervallen von der Länge l, sowie aus den Längen αl und βl an den Enden des Rohres, wo α und β echte Brüche sind. Sind ferner s_α und s_β die relativen Querschnitte an den Schnittstellen, so berechnet sich nach Jaeger[1]) der Kaliberfaktor für die zwischen den Schnittflächen liegende Rohrlänge:

$$(3)\quad C = \frac{1}{(\alpha + n + \beta)^2} \left\{ \frac{\alpha}{s_\alpha} + \sum_1^n \frac{1}{s} + \frac{\beta}{s_\beta} \right\} \left\{ \alpha \cdot s_\alpha + \sum_1^n s + \beta s_\beta \right\}.$$

Für die Rohre I—Vb sind in der folgenden Tab. 1 die entsprechenden Zahlenwerte der endgültigen Kaliberfaktoren angegeben.

Tabelle 1

Die Kaliberfaktoren der Rohre I—Vb

Rohr	C
I	$1{,}000\,04_4$
II	$1{,}000\,05_3$
III	$1{,}000\,11_3$
IV	$1{,}000\,11_2$
Vb	$1{,}000\,20_7$

2. Kalibrierung der alten Rohre

Wie bereits oben erwähnt, haben sich die geometrischen Dimensionen der alten Ohmrohre XI, XIV, 114, 106 und 131 im Laufe von über 30 Jahren nicht unbeträchtlich geändert. Wenn es auch im höchsten Grade unwahrscheinlich ist, daß auch die Kaliberfaktoren im Laufe der Jahre sich geändert haben, so war es doch erwünscht, sich nach Möglichkeit Gewißheit hierüber zu verschaffen. Zu diesem Zwecke wurde die Kalibrierung der beiden abweichende Widerstandswerte gebenden Rohre XI und XIV wiederholt. Die äußerste Genauigkeit konnte hierbei nicht erreicht werden, da die Messungen nicht über die ganze Länge des Rohres ausgedehnt werden konnten, einmal, weil nach dem Abschneiden der Rohre dieselben nicht mehr bis ganz ans Ende kalibriert werden können, sodann aber, weil die kurz vor den Enden aufgekitteten Verschraubungen für die Endgefäße einen Teil des Rohrs verdecken, so daß auch diese Stücke nicht mit in die Messung einbegriffen werden können. Man muß deshalb zum Vergleich der neuen Kalibrierung mit der alten von der letzteren eine der neuen Messung entsprechende kürzere Länge heranziehen. Dies läßt sich mit Aussicht auf Erfolg nur bei dem Rohr XIV machen, da Rohr XI infolge seiner stark konischen Gestalt so schlecht kalibriert ist, daß sich der Vergleich der kürzeren Stücke nicht mit der erforderlichen Genauigkeit ausführen ließ. Aber auch bei dem Rohr XIV ergaben sich Schwierigkeiten, so daß man sich mit der Übereinstimmung der alten und neuen Kalibrierung auf $2 \cdot 10^{-5}$ begnügen mußte. Da der neue Wert, wie gesagt, nur für einen Teil des Rohres gilt, konnte er natürlich für die neue geometrische Auswertung des Widerstandswertes keine Verwendung finden, sondern nur zur Orientierung darüber dienen, ob eine wesentliche Änderung des Kaliberfaktors im Laufe der Jahre eingetreten war.

---

[1]) W. Jaeger, a. a. O. S. 402.

II. Messung der Länge bei 0°

Wie bei den früheren Arbeiten an den Ohmrohren sind die Messungen der Länge nebst den zugehörigen Nebenmessungen die einzigen, die von anderer Seite ausgeführt worden sind, und zwar zum Teil im präzisionsmechanischen Laboratorium der Reichsanstalt von Hrn. Dr. Werner, zum Teil in dem Laboratorium für Längenmaße der jetzigen Abteilung I der Reichsanstalt von Hrn. Dr. Langbein. Im ersten Falle wurde ein Longitudinalkomparator benutzt. Hier liegt das Rohr zwischen zwei Kugelkontakten, einem an der Maschine befestigten und einem beweglichen, der mittels Fühllibelle an die zweite Endfläche des Rohres angedrückt wird. Um die Längenmessung möglichst in der Nähe von 0° auszuführen, befand sich das Rohr in fließendem Eiswasser, dessen Temperatur etwa 1—2 Zehntel Grad über Null betrug und während der Messung bis auf 2—3 Hundertstel Grad konstant blieb.

Der zur Längenmessung benutzte Maßstab war das Invarmeter JIII, das zuvor an das Platin-Iridium-Prototyp der PTR. angeschlossen war.

Im anderen Falle diente zur Längenmessung ein Transversalkomparator, bei dem das Rohr zwischen Spitzenkontakten ruhte. Um die Länge des Rohres in der Nähe von 0° zu bestimmen, wurde es in derselben Weise wie im ersten Falle in fließendes Eiswasser gebracht. Verglichen wurde das Rohr mit den Endmaßen der Abteilung I.

Um die in der Nähe von 0° ermittelten Rohrlängen auf 0° reduzieren zu können, wurden ihre Längen auch noch bei Zimmertemperatur bestimmt und daraus der Ausdehnungskoeffizient für jedes Rohr berechnet (vgl. Tab. 2). Die alten Rohre sind aus Jenaer Glas 16 III, während die neuen aus Jenaer Glas 59 III hergestellt sind. Die hier angegebenen Werte der Ausdehnungskoeffizienten stehen mit denen anderer Beobachter (Wärmetabellen) in gutem Einklang.

Tabelle 2[1])

Ausdehnungskoeffizienten der Ohmrohre zwischen 0 und 20° C

Rohr	$\beta \cdot 10^6$
XI	8,0
XIV	8,0
106	7,8
131	7,8
114a	7,8
I	5,7
II	5,8
III	5,8
Vb	5,8

Da die Messungen der Rohrlänge, wie im folgenden näher begründet wird, schwierig sind, so wurden sie zur Kontrolle für eine Anzahl Rohre (I, II, III, XI, XIV und 106) in beiden Laboratorien vorgenommen. Infolge der guten Übereinstimmung, welche die Ergebnisse beider Beobachter zeigten, wurden die Längen der übrigen Rohre nur einmal gemessen, und zwar IV von Hrn. Dr. Werner, Vb, 114a und 131 von Hrn. Dr. Langbein. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in der Tab. 3 zu-

---

1) Der Ausdehnungskoeffizient von Rohr IV ist nicht bestimmt worden.

sammengestellt. Die größten Abweichungen treten bei Rohr XIV und 106 auf, betragen aber auch hier kaum mehr als $1 \cdot 10^{-5}$.

Tabelle 3

Längen der Ohmrohre bei 0° in Millimeter (endgültige Werte 4. 4. 1925)

Rohr	Langbein	Werner	Mittel
I	994,054	994,052	994,053
II	902,432	902,433	902,433
III	963,861	963,860	963,861
IV	—	890,249	890,249
Vb	883,844	—	883,844
114a	791,740	—	791,740
XI	808,380	808,380	808,380
XIV	757,771	757,778	757,774
106	654,955	654,947	654,951
131	1009,632	—	1009,632

Als wirkliche Rohrlänge ist die Länge der Rohrseele zwischen den beiden Rohrmündungen, d. h. den Mittelpunkten der beiden kreisförmigen Endquerschnitte anzusehen. Da sich zwischen diesen Punkten jedoch keine Messungen vornehmen lassen, so müssen an ihrer Stelle die Abstände von Punkten auf den Endflächen, deren Verbindungslinie parallel der Rohrachse läuft, gemessen werden. Liegen die Schnittflächen senkrecht zur Rohrachse oder sind sie unter dem gleichen Winkel dagegen geneigt und dabei einander parallel, so ergibt eine solche Messung zugleich die Länge der Rohrseele. Dies trifft jedoch für die 10 Rohre der Reichsanstalt nicht zu, und zwar nicht für alle in gleichem Maße. Besonders ungünstig ist es bei den alten Rohren XI und XIV, bei denen eine Neigungsdifferenz von mehr als 10′ besteht, wie aus der folgenden Tab. 4 zu ersehen ist, in der die von Hrn. Dr. Werner gemessenen Winkel der Endflächen gegen die Rohrachse zusammengestellt sind.

In allen diesen Fällen müssen die Abstände der Rohrmündungen auf andere Weise ermittelt werden. Hr. Dr. Werner verfuhr so, daß er die Abstände von je vier symmetrisch zum Mittelpunkt des Mündungsquerschnittes liegenden Punkten bestimmte. Bei einer solchen Lage der Punkte schneiden sich

Tabelle 4

Neigung der Endflächen gegen die Rohrachse

Rohr	Fläche 1	Fläche 2
I	5′ 48″	5′ 10″
II	3′ 1″	3′ 52″
III	1′ 18″	0′ 40″
IV	5′ 9″	1′ 40″
Vb	9′ 27″	9′ 52″
114a	1′ 43″	6′ 2″
XI	11′ 38″	24′ 3″
XIV	12′ 27″	23′ 39″
106	33′ 4″	30′ 55″
131	20′ 54″	23′ 39″

die Verbindungslinien je zweier von ihnen im Mittelpunkt des Mündungsquerschnittes. Alsdann kann man durch Mitteln der vier gemessenen Rohrlängen die wahre Länge finden. Voraussetzung hierbei ist jedoch, daß immer je zwei koordinierte Punkte gleichen Abstand vom Mittelpunkt des Querschnittes haben, was bei der Ausführung der Messungen nicht gewährleistet werden kann. Die hierdurch verursachten Fehler sind um so größer, je größer die Neigungswinkel der Endflächen gegeneinander sind, also besonders bei den Rohren XI und XIV.

Die exakte Bestimmung der Länge der Rohre ist aus dem Grunde von besonderer Wichtigkeit, weil in der Formel für den sich aus den geometrischen Größen ergebenden Widerstandswert die Länge des Rohres in der 2. Potenz auftritt, mithin ein Fehler in der Längenmessung mit doppeltem Gewicht in das Endresultat eingeht.

III. Auswägung der Ohmrohre

Die Korrektionen der Gewichtsstücke der beiden zur Auswägung der Rohrinhalte benutzten Gewichtssätze PTR. IIa C 46 und C 49 wurden neu bestimmt und auf das 10-g-Stück bezogen, das in der Reichsanstalt für Maß und Gewicht im Oktober 1920 neu angeschlossen wurde. Bei dieser Prüfung fand seitens dieses Instituts eine Reinigung des 10-g-Stückes statt, bei der dasselbe etwa 0,1 mg seines Gewichtes verlor.

Daß es sich bei dieser Abnahme nicht um Entfernung neuerdings hinzugekommener Massen handeln kann, geht aus dem Vergleich mit früheren Eichungen dieses Gewichtsstückes hervor, welche hier mit der neuesten Messung zusammengestellt sind.

Korrektion des 10-g-Stückes

Juni 1891	+ 0,040 mg
September 1897	+ 0,064 mg
Oktober 1920	+ 0,095 mg

Das Gewichtsstück hat also trotz der langen Zeit, die zwischen den beiden letzten Eichungen verstrichen ist, keine ungewöhnliche Änderung seiner Korrektion erfahren. Auch die anderen Gewichtsstücke der beiden Sätze haben nur unwesentliche Änderungen erlitten, wie aus einem Vergleich der in der folgenden Tab. 5 zusammengestellten, neu ermittelten Korrektionen mit den im Jahre 1909 in der Reichsanstalt und den im Jahre 1910 im Bureau of Standards gefundenen[1]) hervorgeht, die ihrerseits wieder mit den älteren Bestimmungen der Reichsanstalt[2]) aus den Jahren 1891 und 1897 gut übereinstimmen.

Tabelle 5

Korrektion der Gewichtsstücke

	C 46		C 49				
	Zehner mg	Einer mg	Zehntel mg	Hundertstel mg	Tausendstel mg	Zehntausendstel mg	
10	−0,537	—	—	—	—	5	−0,021
4	−0,507	+0,078	−0,007	−0,001	+0,024		+0,011
3	−0,372	+0,130	+0,068	+0,002	+0,026		−0,028
2	+0,119	+0,079	−0,007	+0,008	−0,002		+0,023
1	+0,095 −0,014	+0,041	+0,043	+0,029	−0,007		+0,027

Zur Ausführung dieser Kalibrierung ist zu bemerken, daß die Vergleichungen der Stücke von 0,1 mg bis 4 g untereinander und im Anschluß an das bereits erwähnte 10-g-Stück auf der Spitzenwage der Abteilung III erfolgten. Vier weitere

---

[1]) Report to the Intern. Comm. on Electrical Units . . . Washington 1912, S. 159.

[2]) Wiss. Abh. der Reichsanst., Bd. II. S. 457 u. Bd. III, S. 124.

Anschlüsse wurden mit Hilfe der von Geheimrat Landolt hinterlassenen Ruprechtschen Wage, die auch zu allen übrigen Wägungen gebraucht wurde, ausgeführt. Da die Gewichtstücke aus verschiedenem Material, nämlich

die Stücke von 1 g bis 100 g aus Kupfer,
die Stücke von 10 mg bis 400 mg aus Platin und
die Stücke von 1 mg bis 4 mg aus Aluminium

bestehen, so mußten die Wägungen auf den leeren Raum reduziert werden.

Füllung der Rohre mit Quecksilber. Die Füllung der Rohre geschah anfangs im allgemeinen in derselben Weise, wie sie früher beschrieben ist.[1] Da hierbei gelegentlich kleine Luftbläschen mit dem Quecksilber in die Kapillare eindrangen, so wurde das Füllungsverfahren in der folgenden Weise abgeändert: Vermittelst der zur Befestigung der Endgefäße dienenden Verschraubungen wurden über die Enden des Rohres weitere Glasröhren übergeschraubt und vakuumdicht verkittet. Die eine dieser beiden Röhren führte zur Pumpe, während die andere in eine Kapillare endete, die nach dem Evakuieren unter Quecksilber abgebrochen wurde.

Nach Beendigung der in schwach geneigter Lage vorgenommenen Füllung wurde die Verbindung zur Pumpe abgeschmolzen. An dem senkrecht gestellten Rohr wurde hierauf die obere Verschraubung entfernt und das Rohr wie bei dem alten Verfahren[2] durch eine angepreßte Glasplatte verschlossen. Nunmehr wurde das Ohmrohr herumgedreht, so daß das andere Ende nach oben kam, und die andere Verschraubung abgenommen. Hierbei mußte darauf geachtet werden, daß das Quecksilber über das Rohrende hinausragte, damit keine Luftbläschen in die Kapillare kamen. Dies genügt aber noch nicht, da sich das Quecksilber beim Abkühlen auf 0° zusammenzieht und infolgedessen die Mündung des Rohres wieder frei wird. Um dies zu verhindern, wurde das Rohrende vor dem Eintauchen in das Kältebad mit einer Papiermanschette umgeben und so viel Quecksilber eingefüllt, daß unter allen Umständen die Rohrmündung bedeckt blieb.

---

1) A. a. O., Bd. III. S. 103.

2) A. a. O. Bd. III. S. 103, Fig. 3.

Tabelle 6

Auswägung von Rohr I bis Vb

Nr.	Rohr I g	$\Delta \cdot 10^6$	Rohr II g	$\Delta \cdot 10^6$	Rohr III g	$\Delta \cdot 10^6$	Rohr IV g	$\Delta \cdot 10^6$	Rohr Vb g	$\Delta \cdot 10^6$
2—1	12,67702$_4$	− 5,9	10,41427$_6$	− 2,3	11,87124$_8$	+10,4	10,13151$_5$	+ 4,6	—	—
4—3	730$_3$	+16,2	23$_7$	− 6,0	126$_2$	+11,5	45$_0$	− 1,8	10,61207$_1$	+20,6
6—5	723$_5$	+10,8	22$_3$	− 7,4	102$_3$	− 8,6	39$_0$	− 7,7	181$_3$	− 3,8
8—7	698$_0$	− 9,3	24$_1$	− 5,6	066$_3$	−38,9	47$_4$	+ 0,6	183$_5$	− 1,7
10—9	709$_8$	± 0,0	16$_9$	−12,5	123$_5$	+ 9,3	48$_9$	+ 2,1	183$_0$	− 2,2
12—11	698$_5$	− 8,9	42$_4$	+12,0	119$_0$	+ 5,5	48$_2$	+ 1,4	169$_0$	−15,4
14—13	708$_1$	− 1,3	26$_1$	− 3,7	110$_5$	− 1,7	57$_5$	+10,5	188$_2$	+ 2,7
16—15	707$_6$	− 1,7	38$_9$	+ 8,6	114$_3$	+ 1,5	36$_7$	− 9,9	—	—
18—17	—	—	47$_4$	+16,7	125$_9$	+11,3	—	—	—	—
20—19	—	—	30$_2$	+ 0,2	—	—	—	—	—	—
Mittel	12,67709$_8$		10,41430$_0$		11,87112$_5$		10,13146$_8$		10,61185$_3$	

Tabelle 7

Auswägung von Rohr XI, XIV, 106, 131 und 114a

Nr.	Rohr XI g	$\Delta \cdot 10^6$	Rohr XIV g	$\Delta \cdot 10^6$	Rohr 106 g	$\Delta \cdot 10^6$	Rohr 131 g	$\Delta \cdot 10^6$	Rohr 114a g	$\Delta \cdot 10^6$
2—1	8,38569$_5$	+ 7,9	7,88439$_2$	+ 7,0	11,20061$_2$	−13,7	6,60427$_8$	+13,2	8,23670$_9$	+ 4,5
4—3	55$_4$	− 9,0	23$_8$	−13,8	90$_9$	+12,7	23$_6$	+ 6,8	82$_4$	+18,4
6—5	75$_6$	+15,2	39$_7$	+ 7,7	69$_8$	− 6,1	09$_4$	−14,7	60$_1$	− 8,6
8—7	56$_9$	− 7,2	39$_0$	+ 6,8	91$_9$	+13,7	20$_3$	+ 1,8	66$_4$	− 1,0
10—9	55$_2$	− 9,1	33$_3$	− 0,9	74$_5$	− 1,9	15$_5$	− 5,4	68$_9$	+ 2,1
12—11	64$_7$	+ 2,2	28$_9$	− 6,9	71$_5$	− 4,6	18$_2$	− 1,4	54$_3$	−15,7
Mittel	8,38562$_9$		7,88434$_0$		11,20076$_6$		6,60419$_1$		8,23667$_2$	

Die weiteren Manipulationen waren dann die gleichen wie a. a. O. S. 103 beschrieben. Bei der Entleerung des Rohres in das Wägegläschen wurde vorsichtshalber mit Alkohol in ein Uhrglas nachgespült, um etwa noch im Rohre zurückgebliebene Spuren Quecksilber zu finden. Diese stets nur außerordentlich geringen Mengen wurden nach Entfernung des Alkohols vor der Wägung mit dem übrigen Quecksilber vereinigt.

Die *Wägungen* der Rohrinhalte wurden in der gleichen Weise, wie Abh. II, S. 407 ff. beschrieben, vorgenommen. Als Tara für die Wägegläschen diente bei den Rohren II und III ein Messingstück von 5 g und ein Al-Stück, bei den Rohren I und IV zwei Kupferstücke von 4 und 1 g und ein Al-Stück. Bei den Rohren Vb, XI, XIV, 114a, 106 und 131 wurde das Glas nur durch ein Al-Stück kompensiert. Während in diesem letzteren Falle eine Auftriebskorrektion unterbleiben konnte, mußte sie bei den Rohren I, II, III und IV wegen der großen Verschiedenheit der spezifischen Gewichte berücksichtigt werden. Das gleiche geschah natürlich bei den Wägungen der Quecksilbermengen selbst.

Zuerst wurden die Auswägungen der neuen Rohre I bis Vb ausgeführt; später, als sich herausstellte, daß die Werte der alten Rohre mit denen der neuen nicht übereinstimmten, wurden auch die Auswägungen der Rohre XI, XIV, 114a, 106 und 131 wiederholt. Von jedem Rohre wurde eine größere Zahl von Auswägungen (6—10) ausgeführt. Die Ergebnisse dieser Messungen für alle 10 Rohre sind in den vorstehenden Tabb. 6 und 7 gegeben, aus denen zu ersehen ist, daß die Abweichungen verhältnismäßig selten $1 \cdot 10^{-5}$ überschreiten, so daß die mittlere Genauigkeit auf wenigstens den gleichen Betrag anzunehmen ist.

IV. Berechnung des elektrischen Widerstandes der Rohre

1. Widerstand der Rohre selbst

Wenn man zunächst von dem Ausbreitungswiderstand an den Enden des Rohres absieht, so berechnet sich der Widerstand W des Rohres im internationalen Ohm von einer Schliffläche bis zur anderen durch die Formel:

$$W = \frac{14{,}4521}{(1{,}063)^2} \cdot C \cdot \frac{L^2}{G} = 12{,}78982 \cdot C \cdot \frac{L^2}{G}, \tag{4}$$

Tabelle 8

Die Zusammenstellung der Konstanten der Rohre

Rohr	C Kaliber-faktor	L Länge bei 0° in m	G Gewicht des Hg bei 0° in g	$C \cdot \frac{L^2}{G}$	$W = \frac{14{,}4521}{(1{,}063)^2} \times C \cdot \frac{L^2}{G}$ in Ohm	A Ausbreitungs-widerstand in Ohm	Gesamt-widerstand des Rohres bei 0° in Ohm
I	1,000044	0,994053	$12{,}67709_8$	$0{,}0779504_0$	$0{,}996971_6$	$0{,}000872_9$	0,997845
II	1,000053	0,902433	$10{,}41430_0$	$0{,}0782029_0$	$1{,}000201_6$	$0{,}000927_7$	1,001129
III	1,000118	0,963861	$11{,}87112_5$	$0{,}0782683_1$	$1{,}001037_7$	$0{,}000893_6$	1,001931
IV	1,000112	0,890249	$10{,}13146_8$	$0{,}0782347_8$	$1{,}000608_4$	$0{,}000926_5$	1,001535
XI	1,001878	0,808380	$8{,}38562_9$	0,0780747	$0{,}998561_4$	$0{,}000976_8$	0,999538
XIV	1,000341	0,757774	$7{,}88434_0$	$0{,}0777885_7$	$0{,}994901_6$	0,000989	0,995891
Vb	1,000207	0,883844	$10{,}61185_8$	$0{,}0736291_7$	$0{,}941703_8$	$0{,}000903_4$	0,942607
114a	1,000017	0,791740	$8{,}23667_2$	$0{,}0761063_3$	$0{,}973886_3$	$0{,}000971_0$	0,974857
106	1,000169	0,654951	$11{,}20076_6$	$0{,}0383089_3$	$0{,}489900_4$	$0{,}000757_9$	0,490658
131	1,000163	1,009632	$6{,}60419_1$	$0{,}154375_9$	1,974440	0,001219	1,975659

worin C den Kaliberfaktor, L die Länge des Rohres in Metern bei 0° und G die das Rohr bei 0° füllende Quecksilbermasse in Gramm bedeuten.

Da auf Grund der im obigen beschriebenen Messungen die 3 Größen C, L und G bekannt sind, kann der elektrische Widerstand der 10 Rohre ohne weiteres angegeben werden.

In der Tab. 8 sind sämtliche geometrischen Größen der Rohre zusammengestellt und die daraus berechneten Widerstandswerte angegeben.

2. Der Ausbreitungswiderstand[1]

Zu den auf diese Weise berechneten Widerstandswerten der Rohre ist noch der Ausbreitungswiderstand hinzuzufügen. Derselbe ist zu setzen:

$$(5)\qquad A = 10^{-3} \cdot \frac{a}{\pi}\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right) = 10^{-3} \cdot \frac{a}{\sqrt{\pi Q}}\left(\frac{1}{\sqrt{s_\alpha}} + \frac{1}{\sqrt{s_\beta}}\right),$$

wo Q den mittleren Querschnitt des abgeschnittenen Rohrstückes, s_α und s_β die relativen, hierauf bezogenen Endquerschnitte, r_1 und r_2 die Endradien und a den sogenannten „Ausbreitungsfaktor“ bedeuten.

Durch die Untersuchung von W. Shrader[2] ist der Ausbreitungsfaktor, der zur Berechnung des Ausbreitungswiderstandes beim Übergang der Stromlinien aus einer Kapillare in den allseitig unbegrenzten Raum anzusetzen ist, zu $0{,}804_5$ ermittelt worden. Dieser experimentell gefundene Wert befindet sich in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Rechnung, die von Maxwell und von Lord Rayleigh angestellt worden sind. Nach Maxwell[3] liegt der Faktor a zwischen den Grenzen 0,785 und 0,849. Nach Lord Rayleigh[4] soll er kleiner als 0,8242 sein.

Auf Vorschlag von Dorn[5] ist für die Ohmrohre der PTR. der Faktor 0,80 in Anwendung gebracht worden.

---

[1] A. a. O. S. 412.

[2] W. Shrader, Wied. Ann. 44. S. 222. 1891; vgl. auch die Bestimmungen von R. Benoit und F. Kohlrausch, die noch kleinere Werte ergaben; E. Dorn, Wiss. Abh. d. PTR. II. S. 263.

[3] T. C. Maxwell, Treat. on Elektr. and Magnetism 1. § 308.

[4] Lord Rayleigh, Math. Soc. Proc. 7. S. 74. 1875/76.

[5] Wiss. Abh. der PTR. Bd. II. S. 264.

Tabelle 9
Mittlerer Querschnitt der Rohre in Quadratmillimetern

Rohr	Q
I	0,938
II	$0{,}849_5$
III	0,906
IV	0,837
Vb	0,883
114a	$0{,}765_5$
XI	0,763
XIV	0,717
106	1,258
131	0,481

In der Tab. 9 sind die für die Berechnung des Ausbreitungswiderstandes errechneten mittleren Querschnitte der 10 Rohre angegeben. In der vorletzten Spalte der Tab. 8 finden sich die nach Formel (5) berechneten Ausbreitungswiderstände und in der letzten Spalte die Gesamtwiderstände der Rohre bei 0°.

Diese auf Grund der geometrischen Größen der Rohre berechneten Widerstandswerte haben sich für die alten Rohre infolge der Änderung der Einzelgrößen naturgemäß ebenfalls geändert. Die letzten Spalten der Tab. 10 zeigen die Änderungen der Widerstandswerte der Rohre XI, XIV, 106 und 131.

V. Vergleichung des Ausbreitungswiderstandes bei großen und kleinen Endgefäßen

Auf der Internationalen Konferenz in London im Jahre 1908 wurde der von Dorn vorgeschlagene Wert, der bisher von der Reichsanstalt benutzt wurde, auch international angenommen. Auf derselben Konferenz wurde der Durchmesser der kugelförmigen Endgefäße auf 4 cm festgesetzt, da man befürchtete, daß die bei den Messungen in der Reichsanstalt benutzten Endgefäße von nur 3 cm Durchmesser nicht mit Sicherheit der Forderung genügen, daß bei ihnen der Ausbreitungswiderstand mit genügender Annäherung dem in den unendlichen Raum entspricht.

Dieser Beschluß wurde gefaßt, ohne daß auch nur die kleinste Andeutung dafür vorhanden war, daß die bisher von der Reichsanstalt benutzten Endgefäße diese Bedingung nicht erfüllten, und es wäre wohl richtiger gewesen, vorher durch

Versuche festzustellen, ob eine Vergrößerung der Endgefäße wirklich erforderlich war, zumal die wertvollen Rohre beim Hantieren mit den großen Kugeln an den Enden, die zusammen etwa 1 kg Quecksilber, also weit mehr als das Doppelte der kleinen enthalten, stark gefährdet sind.

Durch die Beschlüsse der Konferenz in London war die Reichsanstalt genötigt, obwohl ihre Widerstandseinheit allen Ansprüchen genügte, neue Ohmrohre herzustellen, deren Messung sich infolge des Krieges und anderer notwendiger Arbeiten verzögert hat und erst kürzlich zum Abschluß gelangt ist. Diese neuen Rohre (5) mußten nun entsprechend den Londoner Beschlüssen mit den größeren Endgefäßen versehen werden, während die alten Rohre naturgemäß in der gleichen Weise wie früher mit kleinen Endgefäßen gemessen wurden. Um den Grad der Übereinstimmung zwischen den alten und den neuen Rohren feststellen zu können, ergab sich hierbei die Notwendigkeit, zu ermitteln, ob und inwieweit ein Unterschied bei Messungen mit großen und kleinen Endgefäßen beobachtet wird, d. h. mit anderen Worten, ob bereits bei den kleineren Endgefäßen die Bedingung der Ausbreitung in die Unendlichkeit erfüllt ist oder nicht.

Diese Messungen an den Ohmrohren selbst vorzunehmen, empfiehlt sich nicht, da der Ausbreitungswiderstand nur etwa 1 Promille des Gesamtwiderstandes beträgt und die Unterschiede der einzelnen Füllung unter Umständen bereits einige Hunderttausendstel betragen können. Um einerseits die durch die Ohmrohre verursachten großen und nicht absolut konstanten Widerstände zu vermeiden, anderseits Verhältnisse zu schaffen, die denen bei der Messung der Rohre möglichst nahe kommen, wurde die in Fig. 6 schematisch dargestellte Anordnung getroffen. Hierin sind E_1 und E_2 die Endgefäße der Ohmrohre, die durch ein kurzes Stück Glasrohr, das auf beiden Seiten kapillar endet, verbunden sind. An das eine Endgefäß (E_2) ist ein doppelt gebogenes Glasrohr (R) angeschmolzen, das einen seitlichen Ansatz, der zur Pumpe führt, trägt und an seinem anderen Ende in ein weites Reservoir V endigt. Für den Versuch wurde das Ansatzrohr an die Quecksilberpumpe angeschmolzen, nachdem das zur Füllung der Anordnung erforderliche Quecksilber in das Reservoir gebracht worden war.

Nach dem Evakuieren wurde durch Abschmelzen die Verbindung mit der Pumpe aufgehoben und die Füllung der Anordnung mit Quecksilber durch Neigen des Apparates bewirkt. Ein Vorteil dieser Methode besteht darin, daß ohne Öffnen und Neuevakuieren eine mehrmalige Füllung vorgenommen werden kann, wodurch zufällige Fehler einer Einzelfüllung ohne große Umstände eliminiert werden können.

Nachdem eine Anzahl Messungen mit Endgefäßen von 4 cm Durchmesser vorgenommen war, wurde eine weitere Versuchsreihe ausgeführt, nachdem die Endgefäße durch solche von 3 cm Durchmesser ersetzt worden waren. Zum Zwecke der Messung wurde das Quecksilbergefäß mit einem Normalwiderstand von 0,01 Ohm hintereinander geschaltet und die Spannungen an beiden vermittelst eines Diesselhorstschen Kompensators miteinander verglichen. Die Messungen mit den großen Endgefäßen ergaben als Widerstand der Anordnung bei 18,50°:

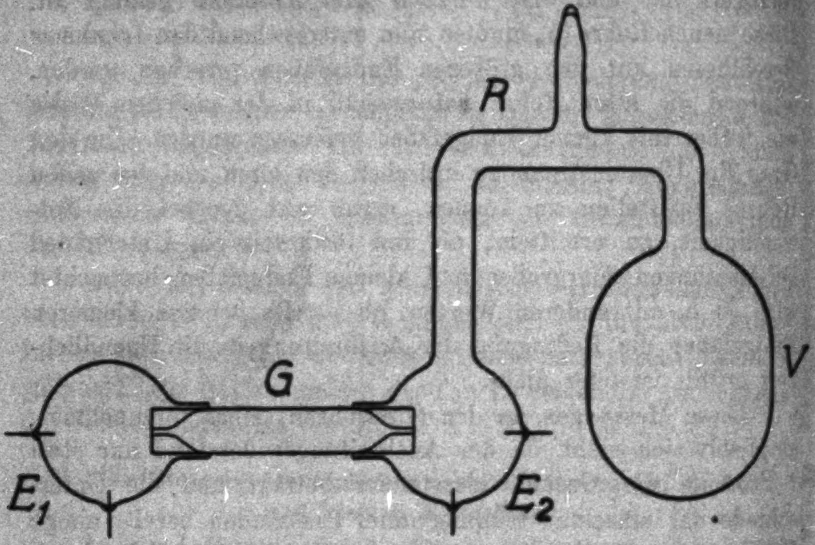


Fig. 6

		Abweichung vom Mittel 10^{-4}
I. Füllung	0,0119432	– 3,4
II. Füllung	461	– 1,0
III. Füllung	507_5	+ 2,9
IV. Füllung	489_5	+ 1,4
Mittel	$0{,}0119472_5$	

Mit kleinen Endgefäßen wurde bei der gleichen Temperatur gefunden:

I. Füllung . . . . $0{,}0119398_5$
II. Füllung . . . . 398_6
Mittel $0{,}0119398_5$

Der Widerstand wurde hiernach bei den großen Endgefäßen um $8 \cdot 10^{-6}$ Ohm größer gefunden als bei den kleinen. Der Unterschied ist jedoch so klein, daß er nicht mit Sicherheit als reell verbürgt werden kann. Man kann aus diesem Ergebnis nur schließen, daß, da kein die Versuchsfelder übersteigender Unterschied zwischen großen und kleinen Endgefäßen gefunden wurde, es gleichgültig ist, welche von beiden man bei der Messung der Ohmrohre verwendet. Eine Rechtfertigung für den Beschluß der Internationalen Konferenz in London vom Jahre 1908, größere Endgefäße vorzuschreiben, als sie bisher in der Reichsanstalt verwendet wurden, läßt sich jedoch unter keinen Umständen aus diesem Ergebnis herleiten.

VI. Änderung der geometrischen Dimensionen der alten Rohre

Seit der Herstellung und ersten geometrischen Auswertung der Ohmrohre der Reichsanstalt in den Jahren 1890 bis 1893 war bisher keine Neubestimmung ihrer Dimensionen ausgeführt worden, da man annahm, daß die seinerzeit gut gealterten Rohre keine wesentlichen Veränderungen erleiden würden. Die Tatsache jedoch, daß die Werte der beiden vor dem Kriege in der Regel gemessenen Ohmrohre XI und XIV, die ursprünglich vollkommen übereinstimmten, eine im Laufe der Zeit wachsende Abweichung voneinander zeigten, sowie weiter die wenig gute Übereinstimmung zwischen den neuen und alten Rohren gaben die Veranlassung zu einer Neubestimmung der geometrischen Dimensionen, die in den Jahren 1923—1924 ausgeführt wurde. Um das Ergebnis vorwegzunehmen, zeigte es sich, daß alle Rohre sich, und zwar nicht unerheblich, geändert hatten. Die neuen Messungen bezogen sich zunächst nur auf die Auswägung und Längenmessung, während die Kalibrierung vorderhand außer Betracht blieb, da nicht wohl anzunehmen war, daß der Querschnitt relative Änderungen erfahren hatte.[1]) Die Einzelheiten dieser Messungen sind unter den Kapiteln „Auswägung“ und „Längenmessung“ gegeben. Hier soll nur auf die Unterschiede näher eingegangen werden, die sich gegenüber den Messungen von 1892—1897 ergeben haben.

Tabelle 10

Änderung der geometrischen Widerstandswerte der alten Rohre

Rohr	Länge in Meter bei 0°		II—I in 10^{-5}	Masse des Hg in Gramm bei 0°		II—I in 10^{-5}	Geometrischer Widerstandswert bei 0°		II—I in 10^{-5}
	I 1890 bis 1893	II 1923 bis 1924		I 1891 bis 1893	II 1923 bis 1924		I 1893	II. 1924	
XI	0,808367	0,808380	+ 1,6	8,38690	8,38563	— 15,2	0,999353$_5$	0,999538	+ 18,5
XIV	0,757771	0,757774	+ 0,4	7,38518	7,38434	— 11,4	0,995771	0,995891	+ 12,0
106	0,654954	0,654951	— 0,4$_5$	11,20122	11,20077	— 4,0	0,490642$_9$	0,490658	+ 3,3
131	1,009627	1,009632	+ 0,5	6,60451	6,60419	— 4,9	1,975547	1,975659	+ 5,7

In der vorstehenden Tab. 10 sind die alten (I) und neuen (II) Werte für die Länge der Rohre und die Masse des Quecksilbers, wie es durch die Auswägung gefunden wurde, einander gegenübergestellt. Es zeigt sich, daß die Längenänderungen gegenüber den Querschnittsänderungen klein sind, so klein, daß sie allein eine Neubestimmung der Länge nicht erfordert hätten. Anders dagegen ist es mit den Ergebnissen der Auswägung. Der Rohrinhalt hat bei den beiden 1-Ohmrohren (XI und XIV) um mehr als 1 Zehntausendstel, und zwar bei XI mehr als bei XIV abgenommen, während bei dem $^1/_2$-Ohmrohr (106) und bei dem 2-Ohmrohr (131) die Verringerung des Inhalts nur etwa $^1/_2$ Zehntausendstel beträgt.

Im ganzen ergibt sich eine entsprechende Vergrößerung des geometrischen Widerstandswertes, die in der letzten Kolumne enthalten ist. Infolge dieser Neubestimmung verschwindet der Unterschied der Werte für die beiden Rohre XI und XIV, der mit der Zeit bis auf 7 Hunderttausendstel angewachsen war, vollkommen.

---

[1]) Über die später noch ausgeführte Neukalibrierung der alten Rohre XI und XIV vgl. S. 777.

Der Anschluß an die Werte der neuen 5 Rohre wird für Rohr 106 und 131, die abweichende Werte ergeben hatten, nunmehr erreicht, bei den Rohren XI und XIV bleibt jedoch eine noch unaufgeklärte Differenz von einigen Hunderttausendsteln bestehen.

VII. Vergleichung des Widerstandes der 10 Rohre bei 0° mit den Drahtnormalen der Reichsanstalt

1. Das Eisbad für die Ohmrohre

Vorbedingung dafür, daß das Rohr wirklich die Temperatur 0° annimmt, ist, daß es von allen Seiten möglichst nahe von Eis umgeben ist, was bei der früheren Anordnung nicht in vollkommener Weise der Fall war. Dies wird auf folgende Weise erreicht. In dem Boden eines langen Kastens aus Zinkblech befinden sich je nach Zahl der aufzunehmenden Rohre eine oder mehrere Vertiefungen von dreieckigem Querschnitt, welche so dimensioniert sind, daß die darin gelagerten Ohmrohre durch die drei Seiten des Dreiecks tangiert werden, wie aus der beigefügten Querschnittszeichnung Fig. 8 ersichtlich ist. Dieser Kasten wird in den bereits bei den früheren Messungen benutzten Holzkasten[1]) eingesetzt, nachdem der Boden desselben mit feingeschabtem Eis, das mit destilliertem Wasser versetzt ist, bedeckt ist. In den Zinkkasten hinein paßt ein zweiter Kasten aus Zink (*A*) (vgl. Fig. 7), der ebenfalls mit Eis gefüllt wird. Auf diese Weise wird

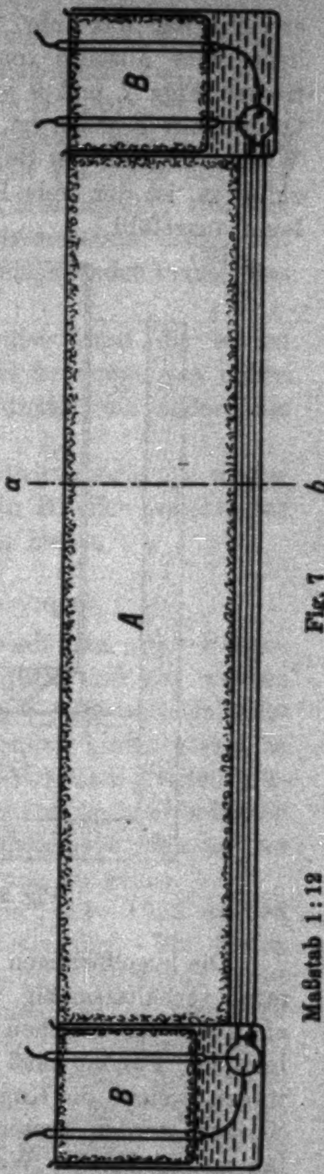


Fig. 7

Maßstab 1:12

---

1) Bd. II. S. 415.

erreicht, daß das Rohr, soweit es in der erwähnten Vertiefung liegt, nahe allseitig von Eis umgeben ist. Aus den schematischen Figg. 7 und 8 wird die Anordnung, die im Längs- und Querschnitt gegeben ist, deutlich werden. Um einen rascheren Wärmeausgleich der Rohre mit dem umgebenden Eise herbeizuführen, ist der freie Raum um die Rohre herum mit Petroleum ausgefüllt.

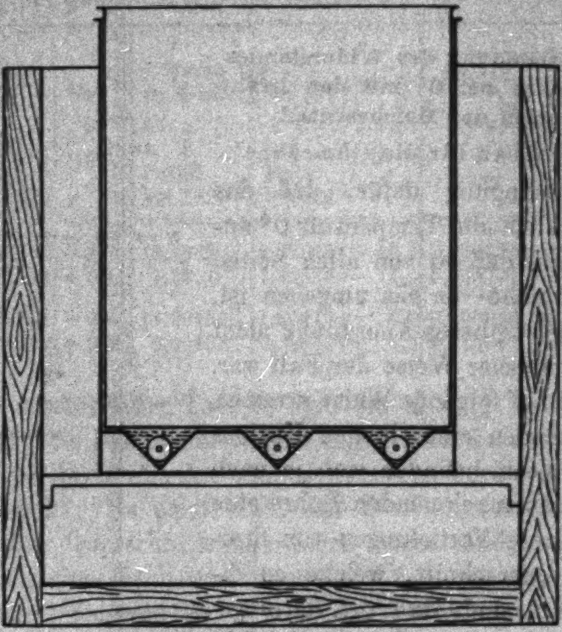


Fig. 8 (Schnitt *a*—*b* in Fig. 7)

Die kugelförmigen Endgefäße der Rohre, auf deren Temperatur verhältnismäßig wenig ankommt, lassen sich allerdings nicht in der gleichen Weise nahe von Eis umgeben unterbringen. Für sie muß der äußere Blechkasten Erweiterungen tragen, welche die Kugeln aufnehmen können. Die beigefügten Skizzen werden besser, als eine Beschreibung es vermag, erläutern, in welcher Weise dies ausgeführt worden ist.

Um den Raum oberhalb der Kugeln ebenfalls gegen Erwärmung von außen zu schützen, werden in den die Ohmrohre enthaltenden Kasten an den Enden kleine Zinkkästen (*B*) eingesetzt, die ebenfalls mit Eis gefüllt sind. In den Boden jedes dieser Kästen sind für jedes Ohmrohr zwei kurze enge Röhren eingelötet, in die Glasröhren eingekittet sind, welche oben und unten über die kleinen Kästen herausragen und zur isolierten Herausführung der Zuleitungsdrähte zu den Kugeln dienen. Einer der beiden Kästen enthält außerdem noch ein durch den Boden führendes weiteres Messingrohr, das zur Aufnahme eines Beckmannschen Thermometers dient, mit welchem die Temperatur des die Kugeln umgebenden Petroleums gemessen wird.

Der größeren Anschaulichkeit halber sind die beiden photographischen Figg. 9 und 10, Taf. XI beigefügt, von denen die eine die einzelnen Teile der Anordnung, die andere die zusammengesetzte Apparatur darstellt.

Die Temperatur in den Endkästen betrug stets nur wenige Tausendstel Grade über 0°, so daß kein Zweifel besteht, daß die Rohre selbst sehr nahe 0° besessen haben.

2. Die elektrischen Messungen

Die Vergleichungen der Ohmrohre mit den alten 1-Ohmbüchsen der Reichsanstalt 148a, 149a, 150a und 151 wurden in der gleichen Weise wie früher[1]) in der Differentialgalvanometerschaltung ausgeführt, so daß hierüber nichts gesagt zu werden braucht und auf das an den erwähnten Stellen Mitgeteilte verwiesen werden kann. Es ist nur noch erforderlich für die ungewöhnlich große Zahl von Messungen, die an den Rohren ausgeführt wurden, eine Erklärung zu geben.

Die ersten Messungen in den Jahren 1921—1922 wurden an den Rohren I, II, III und IV ausgeführt. Bei diesen Messungen zeigten sich nicht unerhebliche Differenzen nicht nur der verschiedenen Füllungen gegeneinander, sondern auch bei der gleichen Füllung, die das Maß der bei früheren Untersuchungen beobachteten Abweichungen überschritten. Die Ursache dieser Unsicherheit entzog sich längere Zeit der Erkenntnis, wurde aber schließlich doch gefunden. Es zeigte sich nämlich, daß die Platindrähte, welche in die Endgefäße eingeschmolzen waren und als Zuleitungen dienten, nach der Entleerung der Rohre häufig mit einem gelben oder blauen

---

1) Wiss. Abh. der Phys.-Techn. Reichsanstalt Bd. II. S. 416.

Überzug versehen waren, der einen großen Übergangswiderstand besaß. In einem Falle war dieser Widerstand so groß, daß überhaupt kein meßbarer Strom zustande kam. Wie aus den von Jaeger[1] für die Differentialgalvanometermethode abgeleiteten Formeln zu ersehen ist, können Verschiedenheiten in den Zuleitungswiderständen zu den zu vergleichenden Widerständen Fehler hervorrufen, die allerdings nur dann erhebliche Beträge annehmen, wenn sie beträchtlich sind. Es gelang die Entstehung dieser Überzüge, die vielleicht mit der Qualität des verwendeten Platins zusammenhängen, bei den weiteren Füllungen zu vermeiden. Ihre Natur und die Bedingungen für ihr Auftreten konnten aber bisher noch nicht aufgeklärt werden.

Nach Beseitigung dieser Störung, die sehr viel Mühe verursacht hatte, wurden die Hauptmessungen sämtlicher 10 Ohmrohre ausgeführt, und zwar betrug die Anzahl der Füllungen für:

Rohr	I	5	Füllungen
„	II	4	„
„	III	5	„
„	IV	4	„
„	Vb	5	„
„	114a	3	„
„	XI	4	„
„	XIV	4	„
„	106	3	„
„	131	4	„

Die Meßergebnisse sind in den Tabellen 11, 12 und 13 zusammengestellt. Die Abweichungen der einzelnen Füllungen vom Mittel aller Füllungen jeden Rohres bleiben in der Regel unter $1 \cdot 10^{-5}$ und überschreiten in den äußersten Fällen $1{,}8 \cdot 10^{-5}$ nicht, so daß der Mittelwert jeden Rohres auf $1 \cdot 10^{-5}$ sicher angenommen werden kann.

Die beiden Rohre 106 und 131, die $^1/_2$ bzw. 2 Ohm Widerstand haben, lassen sich mit dem Differentialgalvanometer nicht direkt mit 1-Ohm-Widerständen vergleichen. In der ersten Untersuchung der Reichsanstalt waren diese beiden Rohre mit Widerständen von $^1/_2$ bzw. 2 Ohm verglichen worden. Im vorliegenden Falle wurde in der Weise verfahren, daß zwei 1-Ohmbüchsen in Parallel- bzw. Hintereinanderschaltung als Vergleichswiderstände verwendet wurden, und zwar waren das die Gebrauchsnormalen 1_A und 1_C, die keine Klemmen besitzen, und deren Werte so definiert sind, daß sie bis zu den Endflächen der Bügel gerechnet werden.

---

[1] W. Jaeger, Ztschr. f. Instrumentenk. 24. S. 291. 1904.

Um nun den Wert eines dieser beiden Widerstände mit Hilfe des geometrisch bestimmten Rohres zu ermitteln, muß die Differenz der beiden 1-Ohm-Widerstände 1_A und 1_C bekannt sein, die sich durch direkte Vergleichung dieser beiden Büchsen bestimmen läßt. Setzen wir diese Differenz $I_A - I_C = D$, so können wir I_C berechnen. Im Falle des Rohres 131, bei welchem dem Widerstande I_C noch ein Widerstand von 100 Ohm parallel geschaltet war, haben wir bei den beiden ersten Messungen

$$\frac{1}{1_A + \frac{100 \cdot 1_C}{100 + 1_C}} + \frac{1}{N} = \frac{1}{R}, \tag{6}$$

Tabelle 11

Resultate der elektrischen Messungen

Rohr I

Füllung	Datum	(148 a − R) × 10^6	(149 a − R) × 10^6	(150 a − R) × 10^6	(151 − R) × 10^6
I.	21. 11. 1924	14 362	784	673	−57
	22. 11. 1924	68	790	680	−51
	Mittel	14 365	787	677	−54
II.	26. 11. 1924	14 342	765	654	−78
	27. 11. 1924	43	765	654	−75
	28. 11. 1924	47	768	659	−72
	Mittel	14 344	766	656	−78
III.	3. 12. 1924	14 333	753	644	−88
	4. 12. 1924	37	757	646	−89
	Mittel	14 335	755	645	-88_5
IV.	8. 12. 1924	14 349	770	659	−69
	9. 12. 1924	50	768	660	−69
	Mittel	$14\,349_5$	769	659_5	−69
V.	12. 12. 1924	14 363	779	—	—
	13. 12. 1924	64	778	674	−58
	Mittel	$14\,363_5$	778_5	674	−58
	Gesamtmittel	14 351	771	662	−68

Tabelle 11 (Fortsetzung)

Resultate der elektrischen Messungen

Rohr II

Füllung	Datum	$(148a - R) \times 10^6$
I.	17. 12. 1924	11 072
	18. 12. 1924	68
	Mittel	11 070
II.	20. 12. 1924	11 068
	22. 12. 1924	68
	Mittel	11 068
III.	6. 1. 1925	11 061
	7. 1. 1925	65
	Mittel	11 063
IV.	13. 1. 1925	11 064
	14. 1. 1925	63_5
	15. 1. 1925	61
	16. 1. 1925	61
	Mittel	11 062
	Gesamtmittel	**11 066**

Rohr III

Füllung	Datum	$(148a - R) \times 10^6$
I.	21. 11. 1924	10 283
	22. 11. 1924	83
	Mittel	10 283
II.	26. 11. 1924	10 270
	27. 11. 1924	69
	28. 11. 1924	70
	Mittel	10 270
III.	3. 12. 1924	10 263
	4. 12. 1924	65
	Mittel	10 264
IV.	8. 12. 1924	10 257
	9. 12. 1924	64
	Mittel	$10\,260_5$
V.	12. 12. 1924	10 266
	13. 12. 1924	66
	Mittel	10 266
	Gesamtmittel	**10 269**

Rohr IV

Füllung	Datum	$(148a - R) \times 10^6$
I.	17. 12. 1924	10 647
	18. 12. 1924	41
	Mittel	10 644
II.	30. 12. 1924	10 648
	31. 12. 1924	53
	Mittel	$10\,650_5$

Füllung	Datum	$(148a - R) \times 10_6$
III.	6. 1. 1925	10 637
	7. 1. 1925	36
	Mittel	$10\,636_5$
IV.	13. 1. 1925	10 647
	14. 1. 1925	50
	15. 1. 1925	48
	16. 1. 1925	52
	Mittel	10 649
	Gesamtmittel	**10 645**

Tabelle 11 (Fortsetzung)

Resultate der elektrischen Messungen

Rohr Vb.

Füllung	Datum	(148a − R) × 10^6	(149a − R) × 10^6	(150a − R) × 10^6	(151 − R) × 10^6
I.	11. 6. 1924	69 596	56 028	55 914	55 178
	12. 6. 1924	91	18	09	74
	Mittel	69 594	56 020	55 911	55 176
II.	17. 6. 1924	69 576	56 004	—	—
	18. 6. 1924	—	11	55 902	—
	19. 6. 1924	86	14	01	55 167
	Mittel	69 582	56 009	55 901	55 167
III.	23. 6. 1924	69 569	55 999	55 889	55 152
	24. 6. 1924	69	99	89	53
	25. 6. 1924	67	97	89	53
	26. 6. 1924	74	—	—	58
	Mittel	69 570	55 998	55 889	55 154
IV.	28. 6. 1924	69 572	56 002	55 891	55 155
V.	3. 7. 1924	69 578	56 005	55 893	55 161
	4. 7. 1924	72	55 999	87	58
	Mittel	69 573	56 002	55 890	55 160
	Gesamtmittel	69 578	56 006	55 896	55 162

Tabelle 12

Resultate der elektrischen Messungen

Rohr XI

Füllung	Datum	(148a − R) × 10^6	Füllung	Datum	(148a − R) × 10^6
I.	21. 3. 1923	12 720	III.	25. 4. 1924	12 699
	22. 3. 1923	17		26 4. 1924	99
	23. 3. 1923	21		Mittel	12 699
	Mittel	12 719			
II.	9. 4. 1923	12 686	IV.	30. 4. 1924	12 694
	10. 4. 1923	85		1. 5. 1924	98
	11. 4. 1923	87		Mittel	12 694
	Mittel	12 686		Gesamtmittel	12 700

Tabelle 12 (Fortsetzung)

Resultate der elektrischen Messungen

Rohr XIV

Füllung	Datum	$(148a - R)$ $\times 10^6$	$(149a - R)$ $\times 10^6$	$(150a - R)$ $\times 10^6$	$(151 - R)$ $\times 10^6$
I.	21. 3. 1923	16 385	2801	2697	1968
	22. 3. 1923	88	2806	2701	65
	23. 3. 1923	85	2797	2697	66
	Mittel	16 386	2801	2698	1966
II.	9. 4. 1923	16 349	2764	2661	1927
	10. 4. 1923	52	69	66	34
	11. 4. 1923	55	71	65	31
	Mittel	16 352	2768	2664	1931
III.	20. 5. 1924	—	2775	2660	1935
	21. 5. 1924	—	—	59	36
	Mittel	—	2775	2659	1936
IV.	26. 5. 1924	—	—	2664	1927
	27. 5. 1924	—	—	73	32
	Mittel	—	—	2668	1930
	Gesamtmittel	16 369	2781	2672	1940

Rohr 114a

Füllung	Datum	$(148a - R)$ $\times 10^6$	$(149a - R)$ $\times 10^6$	$(150a - R)$ $\times 10^6$	$(151 - R)$ $\times 10^6$
I.	11. 6. 1924	37 846	24 270	24 162	23 425
	12. 6. 1924	46	69	61	24
	Mittel	37 846	24 270	24 161	23 425
II.	18. 6. 1924	—	—	24 156	23 421
	19. 6. 1924	37 848	24 266	57	22
	Mittel	37 843	24 266	24 156	23 421
III.	23. 6. 1924	37 825	24 250	24 137	23 401
	24. 6. 1924	36	61	51	15
	25. 6. 1924	37	64	53	18
	26. 6. 1924	40	66	57	20
	Mittel	37 834	24 260	24 149	23 413
	Gesamtmittel	37 841	24 265	24 156	23 420

Tabelle 13

Resultate der elektrischen Messungen

Rohr 131

Füllung	Datum	1_C	Füllung	Datum	1_C
I.	10. 3. 1924	$0{,}999999_8$			
	11. 3. 1924	$1{,}000008_3$	III.	5. 4. 1924	$0{,}999983_5$
	12. 3. 1924	$1{,}000008_7$		7. 4. 1924	$0{,}999990_1$
	13. 3. 1924	$1{,}000008_7$		8. 4. 1924	$0{,}999988_2$
	Mittel	$1{,}000006_4$		Mittel	$0{,}999987_2$
II.	21. 3. 1924	$0{,}999978_1$	IV.	12. 4. 1924	$0{,}999986_9$
	22. 3. 1924	$0{,}999978_6$		14. 4. 1924	$0{,}999988_0$
	2. 4. 1924	$0{,}999975_3$		15. 4. 1924	$0{,}999989_3$
	Mittel	$0{,}999977_3$		Mittel	$0{,}999988_1$
				Gesamtmittel	$0{,}999989_8$

Rohr 106

Füllung	Datum	1_A	1_C
I.	10. 3. 1924	$0{,}999909_5$	$0{,}999953_0$
	11. 3. 1924	34_9	79_1
	12. 3. 1924	27_2	70_6
	13. 3. 1924	28_3	72_5
	Mittel	$0{,}999925_0$	$0{,}999968_8$
II.	20. 3. 1924	$0{,}999910_2$	$0{,}999953_4$
	21. 3. 1924	10_5	55_2
	22. 3. 1924	03_3	47_3
	2. 4. 1924	08_3	53_4
	Mittel	$0{,}999908_1$	$0{,}999952_3$
III.	12. 4. 1924	$0{,}999915_2$	$0{,}999958_8$
	14. 4. 1924	14_3	58_1
	15. 4. 1924	10_8	55_3
	Mittel	$0{,}999913_5$	$0{,}999957_4$
	Gesamtmittel	$0{,}999915_5$	$0{,}999959_5$

wo N den Nebenschlußwiderstand, der der ganzen Widerstandskombination parallel geschaltet ist und R den geometrisch bestimmten Widerstandswert des Rohres bedeuten. Setzen wir den Ausdruck

$$\frac{R}{1 - R/N} - D = \alpha,$$

so erhalten wir schließlich:

$$1_C = \frac{\alpha}{2} - 100\left(1 - \sqrt{1 + \frac{\alpha^2}{4 \cdot 10^4}}\right). \tag{7}$$

Für alle übrigen Messungen an diesem Rohr gilt

$$1_A + \frac{1}{\left(\frac{1}{1_C} + \frac{1}{50_A} + \frac{1}{N}\right)} = R. \tag{8}$$

Hieraus folgt unter Vernachlässigung von Größen, die klein von höherer Ordnung sind, für 1_C:

$$1_C = \frac{R - D}{2}\left[1 + \frac{50_A + N}{50_A \cdot N} \cdot \frac{R - D}{4}\right]. \tag{9}$$

Mit Hilfe der Formeln (7) und (9) sind die in der 3. und 6. Spalte von Tab. 13 gegebenen Werte von 1_C berechnet worden.

Bei dem Rohr 106 haben wir:

$$\frac{1}{R} = \frac{1_C + 1_A}{1_C \cdot 1_A} + \frac{1}{20_A + 10_A} + \frac{1}{N}. \tag{10}$$

Setzen wir wieder $1_A - 1_C = D$ und $\frac{D}{1_C} = \Delta$, so ergibt sich schließlich:

$$1_C = \frac{(20_A + 10_A)N - R(20_A + 10_A + N)}{R(20_A + 10_A)N}(2 - \Delta). \tag{11}$$

Um 1_A zu berechnen, muß dann $\frac{D}{1_A} = \Delta$ gesetzt werden, was bei der Kleinheit von D praktisch auf dasselbe hinauskommt. Im übrigen erhält man bis auf den Faktor $(2 - \Delta)$, der hier $2 + \Delta$ lautet, den gleichen Ausdruck für 1_A.

3. Vergleichung der Drahtnormalen der Reichsanstalt untereinander und mit den Gebrauchsnormalen

Da es nicht möglich ist, jedes Rohr mit allen vier Büchsen, 148a, 149a, 150a und 151 zu vergleichen, so mußten die vier Büchsen während der Dauer der Untersuchung sowie vorher und nachher untereinander verglichen werden, damit auch die Messung der Rohre, die nur unter Verwendung *einer* Büchse ausgeführt werden konnte, den gleichen Wert besitzt wie die Messungen an den anderen Rohren, bei denen sämtliche Büchsen benutzt werden konnten. Für jede Büchsen-Vergleichung, die in allen Kombinationen ausgeführt worden ist, ist die Ausgleichung nach der Thiesenschen Methode gegeben worden, welche zugleich die gute innere Übereinstimmung der Resultate erkennen läßt. Die Messungen erstrecken sich auf die Jahre 1920 bis 1924.

Die beiden Hauptgebrauchsnormalen 1_A und 1_C wurden, wie dies auch sonst regelmäßig geschehen ist, ebenfalls für diese Untersuchung mit der Widerständen 149a, 150a und 151 zweimal verglichen, da sie bei der Messung der Rohre 106 und 131 Verwendung gefunden haben.

4. Relative zeitliche Konstanz der Drahtnormalen

In den früheren Mitteilungen der PTR. über die Widerstandseinheit ist stets eine Zusammenstellung des zeitlichen Verlaufs der Werte der vier Büchsen 148a, 149a, 150a und 151 sowie der beiden Büchsen 1_A und 1_C gegeben worden. Da das Verhalten dieser Büchsen, die allen Prüfungen zugrunde gelegt werden, von großer Bedeutung ist, so wird auch in dieser Untersuchung eine Zusammenstellung (Tab. 14) der relativen Werte, und zwar wie bisher bezogen auf den Mittelwert der vier zuerst genannten Büchsen, der, wie üblich, gleich 1,001745 Ohm gesetzt ist, gegeben. Die Zusammenstellung erstreckt sich auf den Zeitraum vom Beginn dieser Untersuchungen im Jahre 1891 bis zum Abschluß derselben im Jahre 1925, also über einen Zeitraum von 34 Jahren. Da das Gesamtmittel als konstant angenommen ist, so können Schlüsse auf die zeitliche Konstanz dieser Widerstände nur insoweit gezogen werden, als sie sich auf die Abweichungen der Werte einzelner Büchsen auf diesen Mittelwert erstrecken.

VIII. Zusammenstellung der Resultate

In der folgenden Tab. 15 sind die Mittelwerte der elektrischen Messungen der vier Drahtnormalen, bezogen auf die 10 Rohre, sowie die aus der geometrischen Auswertung abgeleiteten Widerstandswerte zusammengestellt. Hieraus ist für jedes Rohr die Differenz des Büchsenmittels M gegenüber dem Rohr sowie das Mittel M selbst abgeleitet. In der vorletzten Spalte finden sich die Abweichungen der einzelnen Werte von M gegenüber dem Gesamtmittelwerte, wenn alle Rohre

Ta-

Zusammenstellung der Werte der 1-Ohmbüchsen

Datum	148a	149a	150a	151
Dezember 1891 . . .	—	—	—	0,997676
Oktober 1892 . . .	1,012157	—	0,998560	678
November 1893 . . .	146	0,998574	547	681
Mai 1894 . . .	152	578	545_5	682_5
Januar 1896 . . .	152_5	575_5	541	690
Januar 1897 . . .	157	585	538_5	695_5
Juni 1897 . . .	149	591	539	699
Januar 1898 . . .	156	588	533	702_5
Februar 1899 . . .	157	587	530	706
Januar 1900 . . .	156_5	593	521	709_5
März 1901 . . .	157	588	522	713
Januar 1902 . . .	156_5	593_5	517_5	712_5
Januar 1903 . . .	161	590	513	715
Januar 1904 . . .	161	589	513	717
März 1905 . . .	162	588	510	720
März 1906 . . .	162_5	587	507	723
Mai 1907 . . .	163_5	586_5	504_5	726
Mai 1908 . . .	156_5	593_5	504_5	725_5
Mai 1909 . . .	162	588	504	725_5
September 1909 . . .	160	597	497	726
Oktober 1910 . . .	—	597	498_5	728_5
November 1910 . . .	164_5	586_5	498	731
Januar 1911 . . .	162_5	588_5	498	731
April 1911 . . .	163	590	495	732
Juli 1911 . . .	165	589_5	496	729_5
Januar 1912 . . .	166_5	587_5	494_5	731
Juni 1912 . . .	164_5	589	494	732_5
November 1912 . . .	163_5	587	493	731
Juni 1913 . . .	165_5	585_5	494	735
Januar 1914 . . .	162_2	588_3	491_1	737_7
Juli 1915 . . .	160_1	589_3	489_7	740_1
Mai 1916 . . .	165_4	586_3	489_3	739_1
Juni 1918 . . .	167_5	586_5	483_6	742_4
Juni 1919 . . .	165_9	588_5	483_3	742_3
Juni 1920 . . .	159_6	592_3	483_9	744_4
Mai 1921 . . .	163_3	589_2	483_6	743_9
Juni 1922 . . .	165_6	585_9	482_1	746_4
September 1922 . . .	163_5	589_4	480_8	746_3
Juni 1923 . . .	163_5	587_0	478_7	750_3
November 1923 . . .	162_2	587_9	480_2	749_9
Juli 1924 . . .	161_6	590_5	477_8	749_9
November 1925 . . .	164_7	587_8	478_0	749_5

berücksichtigt werden, in der letzten Spalte die gleichen Werte, wenn die Rohre XI und XIV, die verhältnismäßig stark von den übrigen Rohren abweichen, von der Mittelbildung ausgeschlossen werden. Die Übereinstimmung der Werte ist mit belle 14

von Dezember 1891 bis November 1925

1_A	1_B	1_C	1_D	1_E	1_F	Mittelwert
—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—
$0{,}999873_5$	—	—	—	—	—	—
890	—	9,999937	—	—	—	—
896	—	942	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—
906	—	952	—	—	—	—
896	—	943	—	—	—	—
903_5	—	943_5	—	—	—	—
900	—	942	—	—	—	—
904_5	—	949_5	—	—	—	—
900	—	943	—	—	—	—
894	—	938	—	—	—	—
899_5	—	943_5	—	—	—	—
895	—	940_5	—	—	—	—
892_5	—	939	—	—	—	—
901_5	—	948	—	—	—	—
896	—	939	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—
894	—	940	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—
898	—	943_5	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—
891	—	938_5	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—
894_5	—	943_5	—	—	—	—
888_6	$0{,}999871_1$	935_6	$1{,}000012_7$	$1{,}000039_8$	$0{,}999914_9$	$1{,}000664_3$
886_5	—	933_0	004*	—	—	—
888_3	871_1	936_4	011_8	041_5	912_8	664_2
890_9	875_3	940_3	017_4	045_0	907_2	665_6
—	—	—	—	—	—	—
879_6	863_1	927_8	007_1	036_0	897_4	659_1
890_4	—	935_3	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—
882_2	865_8	927_4	003_8	040_9	881_1	658_1
—	—	—	—	—	—	—
882_4	866_3	930_5	007_7	042_0	898_3	660_7

Ausnahme der von XI und XIV überraschend gut. Woher die Abweichung dieser letzteren rührt, hat sich nicht feststellen lassen. Berücksichtigt man jedoch, daß für jede in Betracht kommende Messung (Länge, Auswägung, Kaliber und elek-

Tabelle 15

Zusammenstellung der Resultate aller 10 Ohmrohre

Rohr	Vergleichung der Ohmrohre mit den Manganinwiderständen				Geometrisch. Widerstandswert des Rohres bei 0°	$(M-R)$ $\times 10^6$	M	$\Delta \cdot 10^5$	
	$(148\,a-R)$ $\times 10^6$	$(149\,a-R)$ $\times 10^6$	$(150\,a-R)$ $\times 10^6$	$(151-R)$ $\times 10^6$				a	b
I	14 351	771	662	−68	0,997845	+ 3929	1,001774	−1,3	−0,4
II	11 066	—	—	—	1,001129	+ 648	1,001777	−1,0	−0,1
III	10 269	—	—	—	1,001931	− 149	1,001782	−0,5	+0,4
IV	10 645	—	—	—	1,001535	+ 227	1,001762	−2,5	−1,6
Vb	69 578	56 006	55 896	55 162	0,942607	+ 59160_5	1,001768	−1,9	−1,0
XI	12 700	—	—	—	0,999538	+ 2282	1,001820	+3,3	—
XIV	16 369	2 781	2 672	1 940	0,995891	+ 5941	1,001832	+4,5	—
114a	37 841	24 265	24 156	23 420	0,974357	+ 27421	1,001778	−0,9	±0
106	—	—	—	—	0,490658	+511119	1,001777	—	−0,1
131	—	—	—	—	1,975659	−0,973852	1,001807	—	+2,9

Mittel aus 8 1-Ohmrohren	1,001787 Spalte 9a
Mittel aus allen 10 Rohren	1,001788
Mittel aus allen Rohren mit Ausnahme von XI und XIV .	1,001778 Spalte 9b

trische Messung) $1 \cdot 10^{-5}$ die Grenze der erreichbaren Genauigkeit darstellt, so kann in einzelnen Fällen, wenn alle Fehler zufällig in demselben Sinne liegen, eine Abweichung von einigen Hunderttausendsteln nicht wundernehmen. Der Mittelwert aller 10 Rohre ergibt für M (148a bis 151) 1,001788. Nimmt man die 8 Rohre von 1 Ohm allein, so wird $M = 1{,}001787$, also fast genau der gleiche Wert. Läßt man dagegen nur die beiden abweichenden Rohre XI und XIV fort, so ergibt sich $M = 1{,}001778$, also ein um $1 \cdot 10^{-5}$ kleinerer Wert.

Nimmt man an, daß die Abweichungen der Rohre XI und XIV auf Fehlern beruhen, so ist als endgültiger Wert anzusehen:

$$M = 1{,}001778\,.$$

Dieser Wert ist um $3{,}3 \cdot 10^{-5}$ größer als der bisher angenommene

$$M = 1{,}001745\,,$$

der den ersten Ohmrohrmessungen in den Jahren 1892 bis 1893 entspricht. Unter der Voraussetzung, daß diese beiden Bestimmungen mit keinem merklichen Fehler behaftet sind, würde eine Änderung des Büchsenmittels um $3{,}3 \cdot 10^{-5}$ in etwa 32 Jahren folgen, d. h. die Manganinwiderstände hätten sich um etwa $1 \cdot 10^{-6}$ im Jahre geändert, ein Ergebnis, das mit dem des National Laboratory in Teddington, dessen Beobachtungen allerdings einen viel kürzeren Zeitraum umspannen, übereinstimmt.

IX. Vergleichung der Quecksilberkopien in Quarzrohr („Quarzkopien") mit den Drahtnormalen der Reichsanstalt

Die in dem Bestreben, den Wert der Widerstandseinheit möglichst sicher festhalten zu können, seinerzeit konstruierten Ohmkopien, die aus mit Quecksilber gefüllten Glaskapillaren bestanden, haben sich, wie bereits früher berichtet[1], nicht bewährt und wurden deshalb im Jahre 1910 durch Quecksilberkopien ersetzt, bei denen an Stelle von Glas Quarz verwendet wurde. Von den beiden in den Jahren 1910—1912 gemessenen Quarzkopien war die eine Q_2 während des Krieges zersprungen, so daß mit den früheren vergleichbare Ergebnisse nur mit Q_1 gewonnen werden konnten. Um jedoch für die Zukunft mehr Material zu erhalten, wurde die Kopie Q_2 wiederhergestellt und wie Q_1 mit dem Mittel der vier als Grundlage dienenden Büchsen verglichen.

Außerdem wurde das in gleicher Weise wie die Kopien gebaute Quecksilberwiderstandsthermometer B, über das im Jahre 1914 berichtet wurde[2], ebenfalls als Kopie neu gemessen, so daß jetzt für die Zukunft drei derartige Instrumente zur Prüfung der Unveränderlichkeit der Widerstandseinheit der Reichsanstalt zur Verfügung stehen.

Von den an den drei jetzt vorhandenen Quecksilber–Quarzkopien Q_1, Q_2 und B angestellten Messungen sind nur die Q_1 betreffenden, für eine Kontrolle der Konstanz der Manganinwiderstände in der seit 1910 verstrichenen Zeit verwendbar, während die Messungen an den Kopien Q_2 und B erst bei zukünftigen Vergleichungen verwertet werden können.

---

[1] W. Jaeger u. H. v. Steinwehr, Ztschr. f. Instrumentenk. 10. S. 298. 1913.

[2] W. Jaeger u. H. v. Steinwehr, Ann. d. Phys. 43. S. 1165 1914; ebenda 45. S. 1089. 1914.

In der folgenden Tab. 16 sind alle Messungen, die an Q_1 vorgenommen wurden, in der Weise zusammengestellt, daß die Differenz des Mittelwertes $M = 1{,}001778_0$ der vier Büchsen 148a, 149a, 150a und 151 gegenüber dem Wert von Q_1 eingetragen ist.

Tabelle 16

Differenz der Quarzkopie Q_1 gegen das Büchsenmittel in 10^{-6} Ohm

Datum	$M - Q_1$	Differenz gegen Mittel
Dezember 1910 . .	17 166,6	+ 2,3
Oktober 1912 . . .	63,8	− 0,5
April 1923	62,6	− 1,7
Mittel	17 164,3	

Aus den Zahlen ergibt sich eine große relative zeitliche Konstanz dieser Differenz, woraus zu schließen wäre, daß entweder die Manganinwiderstände sich in diesem Zeitraum nicht mehr geändert haben oder daß die Änderung des Büchsenmittels und der Kopie die gleiche gewesen ist. Die erstere Annahme steht nur scheinbar in Widerspruch mit dem Ergebnis der Ohmrohrmessungen, wonach sich die Büchsenwerte in der mehr als 30jährigen Beobachtungszeit um 33 Millionstel geändert haben, da der größere Teil der Änderung wahrscheinlich in dem ersten Dezennium vor sich gegangen ist. Aber selbst wenn man eine gleichmäßige Änderung des Widerstandes annehmen würde, könnte die Differenz $M - Q_1$ sich in der Beobachtungszeit um höchstens 12 Millionstel geändert haben, was kaum ins Gewicht fallen würde.

Was nun die anderen beiden Quarzkopien anbetrifft, so können vorerst nur die im April 1923 ermittelten Anfangswerte:

$$M - Q_2 = 21\,269{,}2 \cdot 10^{-6}\ \text{Ohm}$$
$$B - M = 285\,034 \cdot 10^{-6}\ \text{Ohm}$$

angegeben werden, die — wie bereits erwähnt — erst bei zukünftigen Vergleichungen verwertet werden können.

X. Vergleichung der deutschen und britischen Widerstandseinheit

Nachdem die deutsche elektrische Widerstandseinheit auf Grund der Messungen an den 10 Ohmrohren nunmehr neu bestimmt ist, war es von Interesse, dieselbe mit der britischen Widerstandseinheit zu vergleichen, um so mehr als im National Physical Laboratory in Teddington bei London die entsprechenden Untersuchungen an den Ohmrohren ebenfalls abgeschlossen waren, und somit die britische Widerstandseinheit zu fast der gleichen Zeit neu bestimmt worden war.

Gelegentlich des internationalen Röntgenkongresses in London im Jahre 1925 wurde die Vergleichung der deutschen und der britischen Widerstandseinheit ausgeführt. Es dienten hierzu 4 Widerstände — zwei 1-Ohm- und zwei 0,1-Ohmbüchsen —, die von Hrn. Regierungsrat Dr. Behnken persönlich überbracht wurden. Der Anschluß der vier Widerstände an die deutsche Einheit geschah vor und nach der Reise.

In der folgenden Tab. 17 sind zuerst die Widerstandswerte der 4 Büchsen — bezogen auf die Temperatur von 20° C — wie sie in der Reichsanstalt erhalten sind, angegeben; die Messungen vor und nach dem Transport haben nur unwesentliche Unterschiede ergeben, so daß hier die Mittelwerte angegeben sind.

Die britischen Angaben beziehen sich zunächst auf die Washingtoner Einheit von 1910, die für England maßgebend war, als es noch keine Ohmrohre besaß. Sie sind für die internationale Vergleichung von geringerer Bedeutung als die beiden anderen, die sich einmal auf die Smithsche Bestimmung des internationalen Ohm aus dem Jahre 1912, das

Tabelle 17

Vergleichung der Widerstandseinheit der PTR. mit der des NPL. im Jahre 1925

Bezeichnung des Widerstands	PTR. bei 20° C	NPL.		
		in Washingtoner Einheit von 1910 bei 20° C	Britische Ohmrohre	
			Ohmbestimmung von Smith (1912) bei 20° C	Ohmbestimmung des NPL. (1925) bei 20° C
1_A	$0{,}99995_5$	$0{,}99993_5$	$0{,}99995_1$	$0{,}99997_1$
1_C	$1{,}00000_4$	$0{,}99997_7$	$0{,}99999_3$	$1{,}00001_3$
$0{,}1_E$ (5167)	$0{,}099997_1$	$0{,}099994_3$	$0{,}099995_9$	$0{,}099997_9$
$0{,}1_F$ (5168)	$0{,}099995_4$	$0{,}099992_7$	$0{,}099994_3$	$0{,}099996_3$

andere Mal auf eine neuerdings (1925) ausgeführte Auswertung des internationalen Ohm mit Hilfe der englischen Ohmrohre beziehen.

Aus der Zusammenstellung in der Tab. 17 geht hervor, daß *die Neubestimmung des internationalen Ohm in der PTR. auf etwa* $\pm 1 \cdot 10^{-5}$ *den gleichen Wert liefert wie die letzten beiden englischen Bestimmungen von 1912 und 1925.*[1])

Die Vergleichung der deutschen und der britischen Widerstandseinheit ergibt somit eine Übereinstimmung, wie sie besser nicht erwartet werden kann.

Es ist uns eine angenehme Pflicht der wirksamen Unterstützung dankbar zu gedenken, die uns die Herren Dr. Langbein, Dr. Werner, Prof. Dr. Fassbender und Dr. Baisch durch Ausführung der im Texte erwähnten Messungen, sowie der technische Sekretär Hr. Gutmann bei der Vorbereitung der Rohre und Herstellung der Eisbäder geleistet haben.

---

[1]) Vgl. Nat. Phys. Lab. Reports 1925. S. 93.

(Eingegangen 15. September 1928)

3. *Absolute Intensitätsmessung von Röntgenstrahlen;*

von Max Steenbeck

(Kieler Dissertation)

A. Allgemeiner Teil

I. Ziel der Arbeit: Absolute Energiemessung an Röntgenstrahlung

§ 1. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Aufgabe, die Intensität eines Röntgenstrahlbündels in absoluten Einheiten zu messen. Die bisher dafür bekannten Methoden bestimmen die Energie entweder unmittelbar durch Messung der bei der Strahlungsabsorption entstandenen Wärmemenge oder suchen sie auf dem Umweg über Ionisationsmessungen kennen zu lernen. Der erste, zuerst von E. Dorn[1]) eingeschlagene Weg ist prinzipiell einwandfrei, jedoch in seiner Anwendung auf hohe Intensitäten beschränkt. Der zweite bietet weit höhere Empfindlichkeit, ist aber in seinen Resultaten unsicher, solange nicht die Abhängigkeit der in einem Gasraum gebildeten Ionenzahl von der hierbei verbrauchten Strahlungsenergie für die verschiedenen Bereiche des Röntgenspektrums bekannt ist. Die im folgenden entwickelte Methode greift die Energiemessung in neuer Weise an, indem sie unmittelbar die Zahl der im Strahl vorhandenen Lichtquanten festzustellen sucht. Als Anwendungsbeispiel ist zunächst für zwei Frequenzen die oben berührte Frage untersucht, welche Gesamtionisation ein Strahl bekannter Intensität bei seiner Absorption (in atmosphärischer Luft) erzeugt.

II. Übersicht über die bereits vorliegenden Arbeiten mit ähnlichem Ziel

1. Thermische Energiemessung

§ 2. Diese Frage hat in den letzten Jahren bereits eine ganze Reihe von Bearbeitern gefunden, ohne daß jedoch bisher eine völlige Übereinstimmung zwischen ihren Resultaten erzielt wäre. Alle Arbeiten stimmen darin überein, daß am selben Röntgenstrahl das Ionisationsvermögen und, auf thermischem, d. h. thermometrischem, bolometrischem oder thermoelektrischem Wege, die Energie gemessen wird. Man eicht demnach die Ionisationsmethode mittels der energetischen Messung. Die Ergebnisse lassen sich leicht übersehen und miteinander vergleichen, wenn man in der durch Kulenkampff gebräuchlich gewordenen Schreibweise die im Mittel zur Bildung eines Ionenpaares in Luft verbrauchte Energie ε in der für Elektronenenergien üblichen Weise in Volt angibt.

---

[1]) E. Dorn, Ann. d. Phys. 63. S. 160. 1897.

Die ersten modernen Messungen sind von B. Boos1) veröffentlicht, der die bolometrische Methode auf zwei Frequenzen anwandte und einen starken Anstieg von ε mit ν fand. Das gleiche Resultat hatten die Untersuchungen von Kriegesmann2), der mit einem Luftthermometer in Kompensationsschaltung die Boosschen Messungen bestätigte und nach höheren Frequenzen mit dem gleichen Resultat erweiterte.

In ausgesprochenem Gegensatz hierzu stehen die neueren Resultate von Kircher und Schmitz3), Kulenkampff4) und Rump5), die in den von ihnen genauer untersuchten Bereichen (8 bis 25 bzw. 7 bis 22 bzw. 100 bis 150 kV) eine weitgehende Konstanz von ε finden. Abweichungen nach höheren ε-Werten deuten sich bei Kircher und Schmitz am harten, bei Rump am weichen Ende des untersuchten Gebietes an, ohne sichergestellt zu sein. Die absoluten Werte ihrer Resultate (21 bzw. 35 bzw. 33 Volt/Ionenpaar für Luftionisation) sind jedoch noch mit starken Fehlermöglichkeiten belastet und liegen auch weit außerhalb der von Boos und Kriegesmann gefundenen Werte. Auf eine Konstanz von ε schließen ebenfalls Berthold und Glocker6) aus ihren Resultaten über den Zusammenhang zwischen ionisierender und photographischer Wirkung von Röntgenstrahlen unter Benutzung der von Bouwers7) unter-

---

1) B. Boos, Ztschr. f. Physik 10. S. 1. 1922.

2) L. Kriegesmann, Ztschr. f. Physik 32. S. 542. 1925. Vgl. auch L. Grebe, Phys. Ztschr. 25. S. 599. 1924; L. Grebe u. L. Kriegesmann, Ztschr. f. Physik 28. S. 91. 1924.

3) H. Kircher u. W. Schmitz, Ztschr. f. Physik 36. S. 484. 1926.

4) H. Kulenkampff, Ann. d. Phys. 79. S. 97. 1926.

5) W. Rump, Ztschr. f. Physik 43. S. 254. 1927; dazu Ergänzung Ztschr. f. Physik 44. S. 396. 1927.

6) R. Berthold u. R. Glocker, Ztschr. f. Physik 31. S. 259. 1925.

7) Bouwers, Diss. Utrecht.

suchten Abhängigkeit des bolometrischen vom photographischen Strahlungseffekt, ohne jedoch eine Zahlenangabe machen zu können.

2. Quantenhafte Energiemessung

a) *Ansatz von Kossel*

§ 3. Bei allen diesen Arbeiten ist die zur Energiemessung verwendete Methode relativ unempfindlich und überdies sehr summarisch. Es wird nur der Endzustand — die Temperaturerhöhung — nach Absorption einer gewissen Strahlungsmenge gemessen. Man kann jedoch auch versuchen, an den elementaren Absorptionsprozeß selber anzugreifen.

Bei einem solchen verwandelt sich die Energie eines Strahlungsquantes in kinetische Energie eines bewegten Elektrons. Die Gesamtionisation durch die Wellenstrahlung ist zum größten Teil zurückzuführen auf die sekundäre Wirkung dieses Photoelektrons. Diese Tatsache gestattet es, die in der Zeit- und der Volumeneinheit stattfindenden Absorptionsakte direkt abzuzählen — etwa mit einer Wilsonkammer; und auf diesem Wege ist prinzipiell eine Energiemessung mit hoher Genauigkeit ausführbar, da bei bekannter spektraler Zusammensetzung der Strahlen die auf einen Absorptionsakt entfallende Energieportion mit großer Sicherheit angegeben werden kann.

Werden nämlich von einer Strahlung mit der Frequenz ν auf dem durchstrahlten Wege l in einem Medium mit dem für diese Strahlung geltenden Längenabsorptionskoeffizienten α_ν in der Zeiteinheit N Quanten absorbiert, so ist die auf die absorbierende Materie auffallende Intensität gegeben durch

$$(1) \qquad J_\nu = \frac{N \cdot h \cdot \nu}{1 - e^{-\alpha_\nu l}} \, .$$

Dieser von **Kossel**[1]) vorgeschlagene Weg war in reiner Form bisher noch nicht begangen, weil es schwierig ist, genügend viele Einzelprozesse dieses statistischen Vorganges mit der Wilsonmethode zu fassen.

b) *Ansatz von Holthusen unter Berücksichtigung der Arbeiten von C. T. R. Wilson, P. Lenard und Lehmann und Osgood*

§ 4. Auf einem ähnlichen Wege hat bereits 1919 **Holthusen**[2]) die Ionisationsmessungen an Röntgenstrahlen ener-

---

1) W. **Kossel**, Ztschr. f. Physik **19**. S. 333. 1923.

2) H. **Holthusen**, Fortschr. a. d. Geb. d. Röntgenstrahlen **26**. S. 211. 1919.

getisch zu deuten versucht, indem er die totale Ionisation eines $h \cdot \nu$-Quantes gleich setzte derjenigen eines Elektrons gleicher Energie; doch führte sein prinzipiell richtiger Ansatz zu falschen quantitativen Schlüssen, weil die Ionisationswirkung eines bewegten Elektrons auf Grund von jetzt korrigierten Vorstellungen damals bedeutend zu niedrig beurteilt werden mußte.

Die gesamte Anzahl der von einem Elektron bekannter Geschwindigkeit erzeugten Ionenpaare, die in die Holthusensche Berechnung wesentlich eingeht, ist inzwischen auf verschiedenen Wegen neu bestimmt worden. So hat C. T. R. Wilson[1]) diese Zahl unmittelbar auf seinen Nebelkammeraufnahmen abzählen können, wobei er die ionisierenden Elektronen lichtelektrisch aus den Gasatomen selbst durch monochromatische Röntgenstrahlen bekannter Frequenz auslöste und damit die Anfangsenergie der Elektronen nach dem Einsteinschen Ansatz berechnen konnte. Leider versagt diese elegante Methode für weiche Röntgenstrahlung bzw. für die Enden der Elektronenbahnen, weil hier die gebildeten Ionen so dicht zusammenliegen, daß sie in der Nebelkammer nicht mehr getrennt und einzeln gezählt werden können. Durch Extrapolation der von ihm angegebenen Gesetzmäßigkeiten über Ionenhäufigkeit — d. i. die Zahl der auf der Längeneinheit des Weges gebildeten Ionen — und Geschwindigkeitsverlust des Elektrons bis an das Bahnende erhält man den Wert $\varepsilon = 25$—33 Volt/Ionenpaar.

Die in diese Berechnung eingehende Ionenhäufigkeit an dem Weg des Elektrons ist mit anderen Mitteln mit höherer Genauigkeit von P. Lenard[2]) und Mitarbeitern bestimmt worden. Setzt man seine Werte der totalen Ionisation pro Wegelement in die Berechnung ein, so erhält man, auf ein Bahnlängendifferential bezogen, für mittlere und hohe Geschwindigkeiten (> 30 kV) den gut konstanten Wert $\varepsilon = 23$ Volt/Ionenpaar. Die hohen Abweichungen bei langsamen Elektronen sind zwanglos aus der geringen Sicherheit des Wilsonschen Gesetzes für das Bahnende zu erklären.

Diese Unsicherheit ist ausgeschaltet bei den Versuchen von Lehmann und Osgood[3]), die die gesamte von einem Elektron bekannter Geschwindigkeit bei seiner Absorption in atmosphärischer Luft gebildete Ionenzahl direkt elektrometrisch bestimmen. In dem von ihnen untersuchten Bereich (0,2 bis 1,0 kV) erhalten sie zwar auch eine Konstanz des ε, doch liegt ihr Zahlenwert mit 45 Volt/Ionenpaar erheblich über den in den bisher zitierten Arbeiten angegebenen. Bei der sorgfältigen Berücksichtigung aller Fehlermöglichkeiten in ihrer Arbeit einerseits und der guten Übereinstimmung der ebenfalls bestens durchkorrigierten Ergebnisse von Kuhlenkampff, Rump und dieser Arbeit andererseits ist ein so hoher Unterschied äußerst verwunderlich und vorerst höchstens darauf zurückzuführen, daß zwischen dem von Lehmann und Osgood beobachteten Bereich von 0,2 bis 1 kV und dem von den übrigen Autoren untersuchten Gebiet von 6 kV aufwärts noch eine erhebliche Lücke klafft.

---

[1]) C. T. R. Wilson, Proc. Roy. Soc. A 104. S. 1 u. 192. 1923.

[2]) P. Lenard, Quantitatives über Kathodenstrahlen, Heidelberg 1925.

[3]) Lehmann u. W. Osgood, Proc. Roy. Soc. A 115. S. 608. 1927.

III. Entwicklung einer neuen Methode: Auszählung der Quanten aus bekannter Gasstrecke mit dem Geiger-Zähler

§ 5. Die bisher zugänglichen Resultate lassen weitere experimentelle Beiträge noch durchaus nicht überflüssig erscheinen. Vor allem aber ist es wünschenswert, die auf dem Umweg über thermische Energiemessungen erhaltenen Werte durch eine direktere Methode nachzuprüfen, wie es die genannten Wilsonschen Resultate ja schon zum Teil gestatten. Dabei haben Untersuchungen an weichen Röntgenstrahlen noch ein besonderes Interesse deshalb, weil für diese noch keine Resultate nach der Nebelkammermethode vorliegen und auch die genannten Arbeiten mit thermischer Energiemessung vorwiegend mittlere bis harte Strahlen verwenden. In dieser Arbeit soll daher nach einer direkten Methode eine Zahlenangabe für ε bei Cu K_α und Cr K_α gemacht werden.

1. Unverwendbarkeit seiner bisherigen Form

§ 6. Es liegt nun nahe, zum Auszählen der auf der Strecke l absorbierten N Quanten [vgl. Gl. (1)] den Geigerschen Spitzenzähler zu verwenden, der in äußerst einfacher Weise gestattet, einzelne Quanten zu registrieren und mit dem es leicht ist, das bei diesem statistischen Vorgang notwendige große Zahlenmaterial zu erhalten. Seiner Anwendung in der bisherigen Form stehen jedoch grundsätzliche Schwierigkeiten entgegen. Die komplizierte Feldgeometrie im Inneren der Zählers läßt eine exakte Bestimmung des Volumens, in dem die absorbierten Quanten gezählt werden, nicht zu; wenn außerdem aus der Spitze selbst noch Photoelektronen losgelöst werden, wie dies in einer Anzahl von Arbeiten geschehen ist, wird sogar eine auch nur rohe Festlegung dieses wirksamen Volumens unmöglich. Diese Unbestimmbarkeit bedeutet aber eine Unkenntnis der in (1) vorkommenden Länge l. Wir versuchten zunächst, dieser Schwierigkeit in der Weise aus dem Wege zu gehen, daß wir mehrere Spitzen in so geringen Abständen voneinander entlang der Bahn des Röntgenstrahles aufstellten, daß deren wirksame Bereiche sich mit Sicherheit überdeckten, um so über eine Strecke zu zählen, der gegenüber der Randfehler zu vernachlässigen war. Diese Versuche blieben jedoch ohne Ergebnis, denn es war nicht möglich, alle Spitzen bei der gleichen Spannung zum Ansprechen zu bringen, auch zeigten sich merkwürdige gegenseitige Beeinflussungen ihres Arbeitens. Näheres hierüber findet sich im speziellen Teil § 25. Ebenfalls negativ fielen Versuche aus, in Analogie zu den von Rutherford und Geiger[1]) für α-Strahlen ausgearbeiteten Zählverfahren, mit einem axialen Draht oder einer ausgedehnten zugeschärften Schneide als Innenelektrode einzelne Röntgenquanten zu zählen.

2. Schaffung eines definierten wirksamen Volumens

§ 7. Es wurde daher darauf verzichtet, mit mehr als einer Spitze zu arbeiten. Die Festlegung des wirksamen Bereiches gelang in der schon kurz bekannt gegebenen Weise.[2])

Wie die (nicht maßstäblich gehaltene) Fig. 1 zeigt, wurde der Zähler an das Feld eines gewöhnlichen Plattenkondensators angeschlossen, dessen eine Platte durch die Stirnwand des Zählers selbst gebildet wird. Die Öffnung des Zählers bleibt frei. Die von der Spitze ausgehenden Kraftlinien, deren Verlauf durch den von Bothe und Geiger eingeführten Wulst möglichst parallel gemacht wird, greifen zum Teil durch die Öffnung hindurch und enden auf der zweiten Kondensatorplatte. Die Spannungsverhältnisse werden so gewählt, daß das Feld im Kondensator homogen bleibt, wie es beim Fehlen der Öffnung wäre. Über die Berechnung und Prüfung der Feld-

---

1) E. Rutherford u. H. Geiger, Proc. Roy. Soc. A 81. S. 141. 1908.
2) W. Kossel u. M. Steenbeck, Ztschr. f. Physik 42. S. 832. 1927.

stärke vgl. speziellen Teil § 17. Der Röntgenstrahl wird als schmales Bündel zwischen den Kondensatorplatten über die Zähleröffnung hinweggelenkt. In dieser Anordnung werden alle und nur solche Ionen (des richtigen Vorzeichens), die im Innern des Kraftlinienzylinders über der Zähleröffnung (Mantel in der Figur punktiert eingezeichnet) entstehen, in den Zähler und auf die Spitze zu gezogen; nur diese Ionen können also den Zähler zum Ansprechen bringen. Da im Kondensator hohe Feldstärken herrschen — viele 100 Volt/cm — kann die Ionendiffusion nach den Seiten dieser Geometrie nur unwesentlich verwaschen.[1]) Auf diese Art ist der wirksame Bereich mit ziemlicher Sicherheit festgelegt. Es muß nur die Zähleröffnung so klein gewählt werden, daß der empfindliche Raum zwischen Spitze und Stirnwand sie ganz enthält; doch läßt sich dies durch genügend großen Abstand der Spitze von der Zählerstirn und durch Variation der Zähleröffnung leicht erreichen und prüfen.

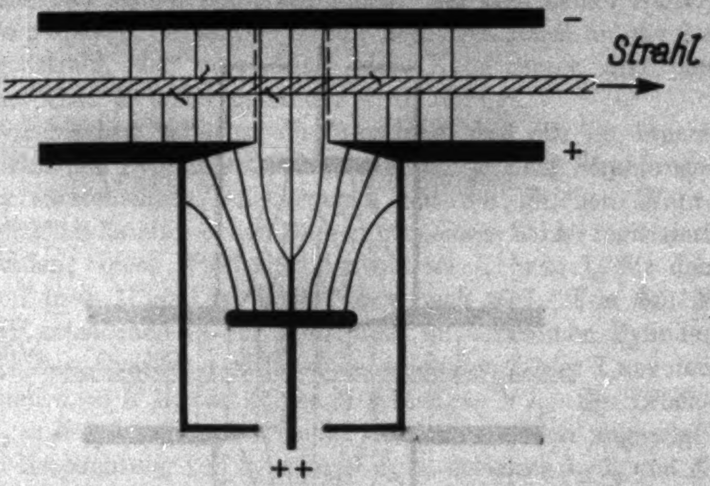


Fig. 1

Das Verfahren ist vergleichbar mit der bekannten Messung eines Röntgenstrahls in einer Ionisationskammer. Es wird jedoch nicht die Elektrizitätsmenge, d. h. die Anzahl der *Ionen*, die durch die Wirkung des Strahles auf einer bestimmten

---

[1]) Vgl. die geometrisch ähnlichen Nebelbilder der positiven und negativen Ionen nach ihrer Trennung bei C. T. R. **Wilson** a. a. O.

Strecke erzeugt werden, gemessen, sondern die Anzahl der Ionen*gruppen*. Die Wirkung des Kondensators ist etwa die eines Schutzringes, der erlaubt, an die Stelle einer unübersichtlichen Kraftliniengeometrie die einfache eines parallelen Feldes zu setzen.

3. Bestimmung der Zählergiebigkeit

§ 8. Ein weiteres Bedenken gegen eine Verwendung des Spitzenzählers als Hilfsmittel bei quantitativen Messungen liegt darin, daß man durchaus nicht annehmen darf, daß jede Ionengruppe, die in den wirksamen Bereich gerät und so zu einer Spitzenentladung Anlaß geben kann, nun auch wirklich in allen Fällen registriert wird. Es ist dies, wie gezeigt werden wird, durchaus nicht der Fall.

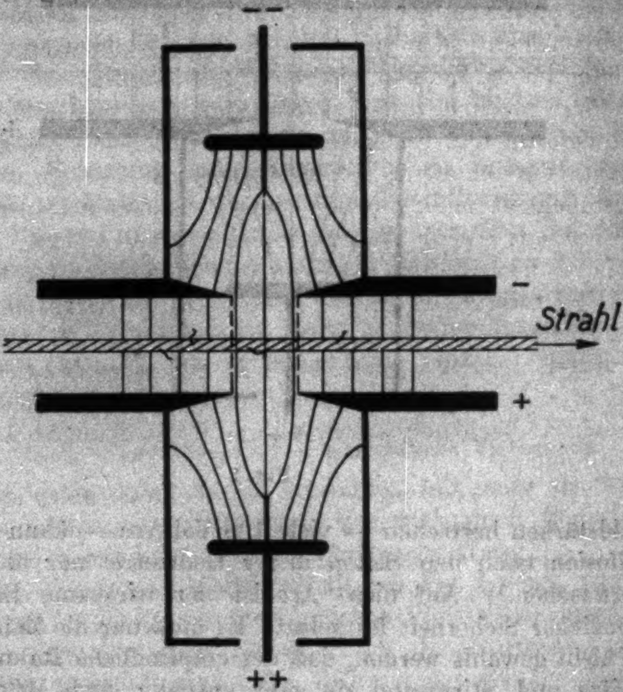


Fig. 2

Es ist notwendig, durch irgendeine Anordnung die Ergiebigkeit, d. h. den angezeigten Bruchteil der tatsächlich entstehenden Ionengruppen, zu bestimmen. Dies läßt sich erreichen, indem auch die zweite Kondensatorplatte als Stirnwand eines Zählers ausgebildet wird (Fig. 2). Sie enthält eine Öffnung, die genau der des ersten Zählers gegenüberliegt und von der gleichen Größe ist. Auch die zweite Spitze trägt einen Wulst. Die eine Spitze wird positiv, die andere negativ aufgeladen, die Potentiale der Zählergehäuse sind so gewählt, daß sie den Kraftlinienverlauf nicht stören. Der empfindliche Bereich dieser Zählerkombination ist der Kraftlinienzylinder zwischen den beiden Zähleröffnungen. Der eine Zähler spricht auf die positiven, der andere auf die negativen Ionen an, die der Röntgenstrahl, der quer durch den Kondensator und den empfindlichen Zylinder geschickt wird, erzeugt.

Wir machen zunächst die Annahme, daß alle im Innern des wirksamen Zylinders durch Absorption je eines Strahlungsquants entstehenden Ionengruppen mit der gleichen Wahrscheinlichkeit damit rechnen können, von einem Zähler registriert zu werden; diese Wahrscheinlichkeit sei λ_1 bzw. λ_2 für den Zähler I bzw. II und ist ihrer Natur nach $\leqq 1$. Von den N [Gl. (1)] tatsächlich in der Zeiteinheit im wirksamen Zylinder absorbierten Quanten registriert demnach der Zähler I nur den Bruchteil $n_1 = N \lambda_1$, der Zähler II gibt $n_2 = N \lambda_2$. Ein Bruchteil $n_3 = N \lambda_1 \lambda_2$ wird von beiden Zählern zugleich angezeigt. Durch Beobachtung von n_1, n_2 und n_3 ist demnach λ_1, λ_2 und N bestimmbar.[1])

§ 9. Zunächst wurde versucht, die drei Zahlen n_1, n_2 und n_3 derart zu erhalten, daß beide Zähler mit je einem Fadenelektrometer verbunden und deren Ausschläge auf einem gemeinsamen Registrierstreifen aufgezeichnet wurden; auf diesem Streifen hätte sich die Zahl der Ausschläge von jedem der beiden Elektrometer, n_1 und n_2, sowie die Zahl der Koinzidenzen, n_3, ablesen lassen. Vorversuche ergaben jedoch die Gemeinsamkeit aller überhaupt vorkommenden Ausschläge. Trotzdem ist der Schluß falsch, es sei $\lambda_1 = \lambda_2 = 1$ — wie die Rechnung ergibt. Es ist nämlich diese Tatsache durch eine Koppelung der beiden Zähler hervorgerufen.

Registriert nämlich z. B. die positive Spitze eine Ionengruppe, die die negative zunächst nicht erregt, so wird diese jedenfalls unmittelbar darauf durch die Entladung der positiven

---

1) Siehe über diese Methode auch **H. Geiger** und **A. Werner**, Ztschr. f. Physik **21**. S. 187. 1924.

Spitze zum Ansprechen gebracht werden. Bei der Entladung der positiven Spitze entstehen nämlich eine große Anzahl positiver Ionen, die, den Kraftlinien folgend, zu der negativen Spitze hinüber gezogen werden und diese nun erregen. Dieses sekundäre Ansprechen einer Spitze geschieht wegen der großen Ionenmenge unter allen Umständen; ein Ausbleiben ist in keinem Falle beobachtet worden.

In der zunächst geschilderten Einfachheit ist die Kontrolle der Ergiebigkeit eines Zählers durch einen zweiten also unmöglich. Sie läßt sich aber trotzdem auf einem Umweg erreichen.

Die Öffnungen beider Zähler erhalten Verschlüsse aus sehr dünnem Blech, das praktisch in der Plattenebene liegt, also den Kraftlinienverlauf nicht stört. Die beiden Verschlüsse sind voneinander unabhängig; man kann somit die Zähler einzeln willkürlich an das empfindliche Volumen zwischen den beiden Zählerstirnwänden anschließen und wieder abschalten.

Man bestimmt nun, indem man jedesmal ein und dieselbe Menge Röntgenstrahlung — auf Gleichheit ionometrisch geprüft — durch den Zähler schickt, bei geöffnetem ersten und verschlossenem zweiten Zähler wie bisher die Zahl $n_1 = N\lambda_1$; entsprechend umgekehrt $n_2 = N\lambda_2$. Werden jetzt beide Zähler geöffnet, so enthält die angezeigte Zahl n_4 — gleichgültig, an welchem Zähler das Fadenelektrometer liegt — alle n_1-Entladungen des ersten und alle n_2-Entladungen des zweiten Zählers. Die n_3-Koinzidenzen von n_1 und n_2 können in n_4 jedoch nur einmal vorkommen und müssen aus der sie doppelt enthaltenden Summe $n_1 + n_2$ einmal abgezogen werden. So ergeben sich für die drei Stellungen der Verschlüsse die Ausschlagszahlen

$$(2)\quad \begin{cases} n_1 = N\cdot\lambda_1 \\ n_2 = N\cdot\lambda_2 \\ n_4 = n_1 + n_2 - n_3 = N\lambda_1 + N\lambda_2 - N\lambda_1\lambda_2 . \end{cases}$$

Aus dem Gleichungstripel (2) folgt N eindeutig als

$$(2\text{a})\qquad N = \frac{n_1\cdot n_2}{n_1 + n_2 - n_4}\,.$$

Durch Einsetzen von dem so berechneten N in (1) ist der wahre Quantenstrom im Röntgenstrahl zu ermitteln.

§ 10. Die einzige Voraussetzung für diesen Ansatz ist, daß die Wahrscheinlichkeit, in einem bestimmten Zähler registriert zu werden, für jede Ionengruppe, die im Innern des wirksamen Bereiches entsteht, die gleiche ist. Dazu ist erforderlich, daß diese Ionengruppen sich an Zahl der enthaltenen Ionen gleichen; deswegen darf nur gut monochromatische Röntgenstrahlung verwandt werden.

Weiter darf die Wahrscheinlichkeit für eine Ionengruppe, gezählt zu werden, nicht von dem Ort ihres Entstehens innerhalb des wirksamen Volumens abhängen. Diese Bedingung war bei den Versuchen durchaus nicht immer erfüllt. Doch behalten für diesen Fall die Gleichungen (2) Gültigkeit für differentiale Dimensionen, für die man den Wirkungsgrad als konstant ansetzen kann. Man erhält das richtige Gleichungstripel dann durch Integration (vgl. speziellen Teil § 18). Hierzu ist notwendig, die Ortsabhängigkeit des Wirkungsgrades zu kennen; diese läßt sich ermitteln, wenn man die Öffnungen in den Zählerstirnen variiert.

4. Einführung des Sperrkondensators

§ 11. Es erwies sich für die Sauberkeit des Zählens als notwendig, an dem Doppelzähler noch eine Weiterbildung vorzunehmen. Es zeigte sich nämlich, daß die Spitzenentladungen nur sehr schlecht wieder abrissen, wenn beide Zähler geöffnet waren. Der Grund dafür ist darin zu suchen, daß sich die beiden Spitzen gegenseitig immer wieder zum erneuten Ansprechen anregen in genau der gleichen Weise, in der die stete Gemeinsamkeit aller Ausschläge zustandekommt. Dies läßt sich verhindern, wenn man dafür sorgt, daß eine Spitze unmittelbar nach jeder Entladung gegen das Zählergehäuse eine so kleine Potentialdifferenz zeigt, daß die Minimalspannung für das Ansprechen unterschritten wird. Diese Erniedrigung der Zählerspannung nach jeder einzelnen Entladung wird automatisch durch die in Fig. 8 skizzierte Anordnung bewirkt.

Die Spitze des Zählers steht nicht in leitender Verbindung mit dem Wulst und dem Elektrometer, sondern zwischen beide ist ein kleiner Kondensator von 1 bis 2 cm Kapazität eingeschaltet. Die gesamte bei einer Entladung übergehende Elektrizitätsmenge staut sich in dem Kondensator; trotzdem zeigt das mit dem Wulst verbundene Fadenelektrometer die gleiche Menge ebenfalls an, weil durch Influenz eine der in die Spitze übergegangenen entgegengesetzte Ladung gleicher Größe auf den Wulst gezogen wird und das übrige System dadurch geladen erscheint. Auf diese Weise wird aber eine Potentialdifferenz zwischen Wulst und Spitze hervorgerufen, und um diesen Betrag wird die wirksame Zählerspannung verringert. Diese Spannungsverminderung ist ausreichend, um die Minimalspannung des Zählers genügend zu unterschreiten. Die Isolationsfähigkeit des Kondensators ist so niedrig bemessen, daß die Ladungen auf seinen Belegungen sich im Verlauf von etwa $^1/_{30}$ Sek. ausgeglichen haben und die Spitze wieder bereit ist, von neuem zu registrieren. Dabei genügt es offenbar zur Verhinderung einer fortgesetzt erneuten Entladung, wenn dieser Hilfskondensator nur in einem der beiden Zähler angebracht wird, was aus später zu erörternden Gründen vorzuziehen ist. Es stellte sich als vorteilhaft heraus, den Kondensator bei der positiven Spitze anzubringen.

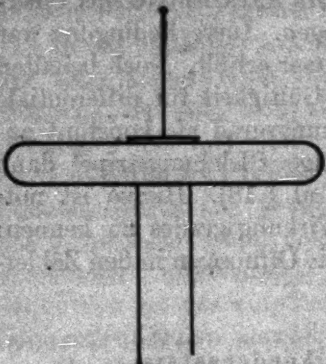


Fig. 3

§ 12. Durch die Einführung des Sperrkondensators wird jedoch die Voraussetzung der zu Gl. (2) führenden Rechnung, nach der wir für jede Ionengruppe die gleiche Wahrscheinlichkeit, in einem bestimmten Zähler registriert zu werden, ansetzten, insofern verletzt, als ja eine Ionengruppe, die unmittelbar nach einer Entladung im Zähler entsteht, überhaupt keine Aussicht hat, gezählt zu werden. Da bei unseren Versuchen die Sperrzeit etwa 5 Proz. der Gesamtzeit ausmacht, könnte durch Nichtbeachten dieses Umstandes ein immerhin merklicher Fehler entstehen.

Die Tatsache, daß nur in einem Bruchteil der Gesamtzeit der Zähler zum Ansprechen fähig ist, bedeutet einen weiteren Ergiebigkeitsfaktor < 1, der nur abhängt von dem Verhältnis Sperrzeit : Gesamtzeit. Macht man dieses Verhältnis bei der Beobachtung von n_1 gleich dem bei der Beobachtung von n_4, was sich ohne weiteres dadurch erreichen läßt, daß man in beiden Fällen mit dem gleichen mittleren zeitlichen Abstand zweier Entladungen arbeitet, so wird in beiden Fällen ein gleicher Wirkungsgrad des Zählers resultieren; unter dieser Voraussetzung bleibt (2) gültig.

Eine exakte Rechnung zeigt jedoch, daß dieser Schluß nur dann richtig ist, wenn der Sperrkondensator nur in dem einen der beiden Zähler angebracht wird. Diese Bedingung und die Forderung des gleichen zeitlichen Abstandes zweier Entladungen waren in unseren Versuchen erfüllt.

5. Gesichtspunkte bei der Spitzenauswahl für die Doppelzählung

§ 13. Durch sorgfältige Auswahl der Spitzen ließ es sich bei Betriebsspannungen, die die Minimalspannung des Zählers nur um wenig überschritten, erreichen, daß der Doppelzähler ebenso exakt arbeitete wie ein einzelner. Um den durch die statistischen Schwankungen bewirkten Fehler möglichst klein zu halten, war, wie in § 20 gezeigt wird, bei der Spitzenauswahl vor allem auch auf einen hohen Wirkungsgrad zu achten; doch hat sich bei keiner Spitze ein quantitatives Zählen über einen endlichen Raum erreichen lassen.

Hiermit ist eine Vorrichtung geschaffen, die den Quantenstrom im Röntgenstrahl absolut zu messen gestattet. Mit diesem Doppelzähler ist in den weiter unten geschilderten Versuchen die energetische Messung von gleichzeitig auf eine Ionisationskammer wirkender Röntgenstrahlung durchgeführt und so auf einem direkten Wege eine Neubestimmung von ε ermöglicht.

IV. Grenzen und Empfindlichkeit der neuen Methode

§ 14. Da die lichtelektrischen Elektronen nicht allein am Ort ihrer Entstehung wirken, sondern eine Ionenkette von endlicher Länge erzeugen, müssen solche, die in der Nähe des Randes des empfindlichen Gebietes entstehen, gelegentlich darüber hinaus wirken. Prinzipiell hat man mit zwei Fällen zu rechnen, von denen der eine die resultierende Zahl zu klein, der andere zu groß erscheinen läßt. Die Bahnen *innen* entstandener Elektronen mögen das Gebiet auf einem so kurzen Wege verlassen, daß die Registrierung nicht einsetzt, und die Bahnen *außen* entstehender mögen so tief eindringen, daß sie noch mitgezählt werden. Da auch ein Bruchteil der Bahn noch zum Ansprechen führen kann, ist anzunehmen, daß die zweite Wirkung überwiegt, also mehr Elektronen angezeigt werden als der Blendengröße entspricht. Um der hier entstehenden Unsicherheit zunächst einmal möglichst aus dem Wege zu gehen, sind in dieser Arbeit weiche Röntgenstrahlen mit so kurzen

Photoelektronenbahnen angewandt, daß die Korrektur nur einen kleinen Bruchteil des Durchmessers des empfindlichen Zylinders ausmacht. Bei der Ausdehnung des Verfahrens auf härtere Strahlen wird — neben der Entstehung von Comptonelektronen, deren Auftreten wir überhaupt nicht zu berücksichtigen brauchten — vor allem auf diese Fehlerquelle zu achten sein. Es erscheint möglich, durch ein genügend starkes magnetisches Feld, parallel dem elektrischen, diesen Fehler beliebig klein zu halten.

Unsere Methode ist natürlich weit empfindlicher als die thermische Energiemessung. Werden von Chromstrahlung auf einer Strecke von 0,8 cm in einer Minute 10^2 Quanten absorbiert, so ist der Energiestrom des Strahles nur $1 \cdot 10^{-14}$ cal/sec. Bei thermischer Energiemessung kann ein Strahl von mehr als millionenmal so hoher Intensität eben erst wahrgenommen werden.[1])

V. Versuchsanordnung und Gang der Messungen

§ 15. Die Versuchsanordnung ist in Fig. 4 gezeichnet. Das Röntgenrohr *R* strahlt aus einer engen Blende unmittelbar vor der Antikathode durch ein Filter *F*, das nur einen sehr schmalen Frequenzbereich hindurchläßt. Ein genau bekannter Raumwinkel der Strahlung, begrenzt durch eine Blende *Bl*$_1$, durchsetzt eine Ionisationskammer *J*, und ein ebenfalls bekannter

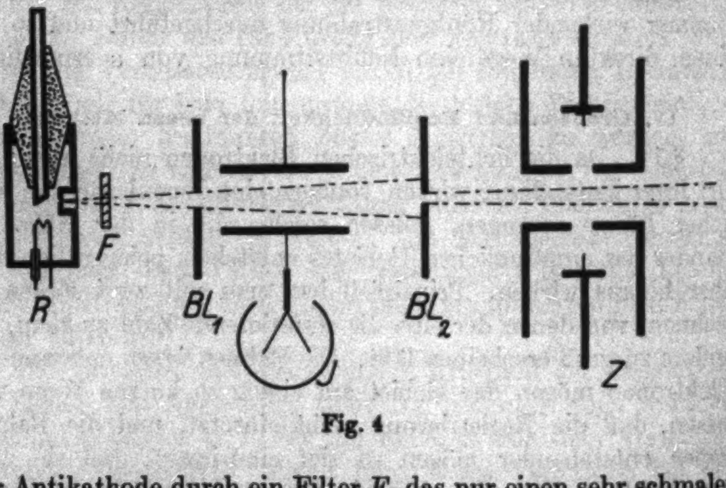


Fig. 4

---

1) H. Kulenkampff, a. a. O.

Bruchteil dieser Strahlung, durch eine zweite Blende Bl_2 begrenzt, geht durch den Doppelzähler Z.

Wenn die Apparatur einwandfrei arbeitete, wurde die Erdung des mit der Ionisationskammer verbundenen Elektrometers gelöst und gleichzeitig der photographische Registrierapparat der Zähler eingeschaltet, bis durch die Ionisationskammer eine bestimmte, innerhalb einer Meßreihe beibehaltene Elektrizitätsmenge hindurchgegangen war. Dann wurde der Registrierapparat abgeblendet und das Ionisationselektrometer geerdet. Das gleiche wurde mit allen drei Stellungen der Zählerverschlüsse eine große Anzahl von Malen wiederholt, wobei bei den verschiedenen Stellungen mit verschiedenen, derartig abgepaßten Röntgenstrahlintensitäten gearbeitet wurde, daß im Mittel in allen drei Fällen die gleiche Ausschlagshäufigkeit resultierte.

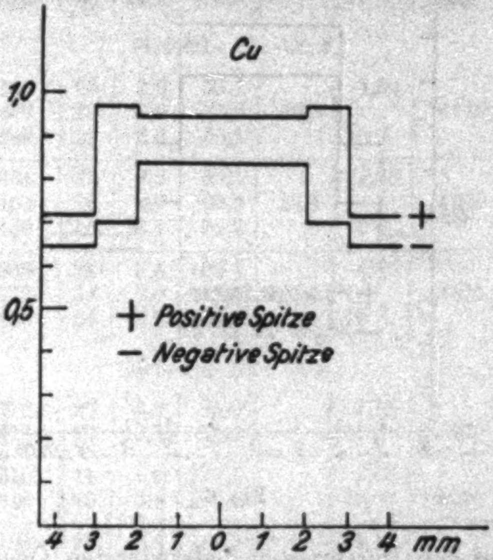


Fig. 5

Dann wurde die Ortsabhängigkeit des Wirkungsgrades durch verschiedene Blendensysteme geprüft und jedesmal die drei Ausschlagszahlen n_1, n_2, n_4 der Gleichung (2) beobachtet. Zur Berechnung wurde der Wirkungsgrad innerhalb der kleinsten Blende sowie innerhalb des Raumes, den eine beliebige Blende mehr frei gibt als die nächst kleinere, als konstant angesetzt. Figg. 5 und 6 geben zwei Beispiele des so unter Benutzung dreier Blendensysteme erhaltenen Verlaufes des Wirkungsgrades. Fig. 5 ist mit Kupferstrahlung, Fig. 6 mit Chromstrahlung erhalten.

Die mit Hilfe dieser Ortsabhängigkeit des Wirkungsgrades aus Gl. (5) berechnete wahre Anzahl N von im wirksamen Zylinder auf den Durchmesser l absorbierten Quanten ergeben aus Gl. (1) die Intensität des Quantenstromes. Da die durch ihn bewirkte Ionisation ebenfalls gemessen wurde, war die Anzahl der auf ein Quant entfallenden Ionenpaare und damit ε für die betreffende Frequenz zu berechnen.

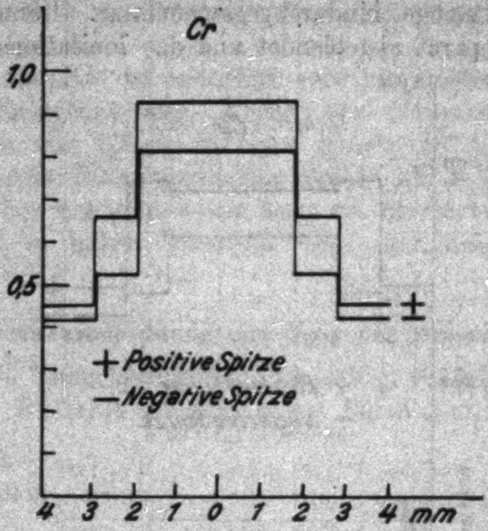


Fig. 6

VI. Resultate

§ 16. Die erhaltenen Resultate sind in Tab. 1 zusammengestellt. Ihre erste Spalte „*Bl*“ gibt den Durchmesser der jeweilig benutzten Zählerblende in Millimetern. In der zweiten „*K*“ ist die benutzte Zählerkombination angegeben; dabei bedeutet + die Verwendung nur der positiven, — die nur der negativen, ± die beider Spitzen. $\Sigma n_{1,2,4}$ ist die Gesamtsumme der bei wiederholten gleichartigen Versuchen, d. h. mit gleicher Blendenkombination beobachteten Ausschläge $n_{1,2,4}$

Tabelle 1

Meßreihe I: Cu K_α

Bl	K	$\Sigma n_{1,2,4}$	Z	O	$n_{1,2,4}$	N	El	Q	s	Δs
4,0	+	2945	19	12,2	142,9	164,0	1,13	5425	30,0	1,1
	−	2865	21	10,8	125,6					
	±	3928	22	19,4	159,2		10^{-1}			
8,0	+	11326	65	8,0	166,5	192,6	7,21	2875	29,4	0,5
	−	11054	72	6,6	147,0					
	±	18063	90	14,2	186,5		10^{-2}			
Meßreihe II: Cu K_α										
3,5	+	1500	26	2,6	55,1	56,3	4,86	6110	27,1	1,5
	−	1477	29	2,0	48,9					
	±	1248	21	3,3	56,1		10^{-2}			
5,5	+	1734	20	3,2	83,5	89,4	4,86	4070	28,8	1,6
	−	1153	16	2,7	69,5					
	±	1460	16	3,1	88,2		10^{-2}			
8,0	+	3848	34	3,6	109,5	123,9	4,86	2875	28,2	0,8
	−	3273	34	3,0	93,2					
	±	6653	54	3,8	119,5		10^{-2}			
Meßreihe III: Cr K_α										
3,5	+	1778	20	3,9	85,0		1,15	13450		
	−	1778	23	3,1	74,2		10^{-1}			
5,5	+	1310	11	1,6	117,5		1,15	8730		
	−	1348	13	3,6	100,1		10^{-1}			
8,0	+	3133	21	3,8	145,3	202,4	1,15	6065	27,3	1,1
	−	3095	24	3,1	125,8					
	±	4670	26	6,0	173,5		10^{-1}			
Meßreihe IV: Cr K_α										
3,5	+	651	10	2,9	62,2		8,10	13450		
	−	558	10	2,3	53,5		10^{-2}			
5,5	+	933	10	4,0	89,3		8,10	8730		
	−	779	10	3,9	74,0		10^{-2}			
8,0	+	1951	17	2,6	112,2	142,3	8,10	6065	27,5	1,5
	−	1890	20	1,6	92,9					
	±	2470	18	4,0	133,2		10^{-2}			

und „Z" die Anzahl dieser Versuche. $\frac{\Sigma n_{1,2,4}}{Z}$ ist also der Mittelwert der Ausschläge pro Versuch; aus ihm erhält man, indem man die in der Spalte „O" angegebene, im Leerversuch ermittelte Zahl der spontanen Ausschläge abzieht, die in

Gl. (2a) bzw. (5) zu verwendenden Zahlen $n_{1,\,2,\,4}$. Aus diesen Gleichungen erhält man die Zahl der während eines Versuches wirklich im empfindlichen Bereich absorbierten Lichtquanten N, die dann mit Hilfe von Gl. (1) die Intensität des Quantenstromes gibt. In der Zeit, in der diese N Quanten im Zähler absorbiert werden (der Dauer eines einzelnen „Versuchs"), lädt sich das Ionisationselektrometer mit der unter „*El*" in elektrostatischen Einheiten angegebenen Elektrizitätsmenge auf. Q ist das Verhältnis der in der Ionisationskammer zu der im Zähler absorbierten Strahlungsenergie. Die aus diesen Zahlen gefundene Größe ε steht in der folgenden Spalte in Volt/Ionenpaar, während die letzte „$\Delta\varepsilon$" die durch die statistische Schwankung von $n_{1,\,2,\,4}$ bedingte Unsicherheit von ε in Volt/Ionenpaar angibt, deren Berechnung im speziellen Teil § 20 gezeigt wird.

Zu den Messungen ist noch zu sagen: Die Meßreihe I wurde ausgeführt im Wintersemester 1926/27, und zwar wurde zuerst die 8-mm-Blende verwendet. Der mittlere Wirkungsgrad der Spitzen war etwa 80 Proz., doch war dieser hohe Wert erkauft mit einer erheblichen Anzahl spontaner Ausschläge. Mit zunehmendem Alter der Spitze stieg ihre Anzahl noch wesentlich; daraus ist zu erklären, daß die Beobachtungen an der 4-mm-Blende von einer größeren Zahl spontaner Entladungen begleitet waren als die an der 8-mm-Blende, während im allgemeinen die Anzahl der spontanen Entladungen mit dem Blendendurchmesser zunahm.

Die drei übrigen Messungen stammen aus dem Sommersemester 1927 und sind alle mit dem gleichen Spitzenpaar ausgeführt. Im Gegensatz zu Meßreihe I wurde auf die Erreichung des höchstmöglichen Wirkungsgrades verzichtet und dafür die Anzahl der spontanen Ausschläge niedrig gehalten, was dadurch zu erreichen war, daß man die Betriebsspannung des Zählers erniedrigte. Auch hier wurden die Spitzen mit der Zeit schlechter, doch half einfaches Ausglühen, um sie wieder sauber arbeiten zu lassen. Nur die Betriebsspannung stieg mit der Zeit monoton. Bei einer Spannung von 9600 Volt zwischen den beiden Spitzen trat in der Hochspannungsmaschine ein Kurzschluß ein, der die Spitzen der Zähler verdarb; dadurch sind die in Meßreihe IV verwerteten Zahlen gegenüber den der drei anderen Meßreihen relativ niedrig geblieben.

Das Resultat der Untersuchungen ist eine praktische Identität der Werte von ε für Kupfer- und Chromstrahlung (1,541 bzw. 2,289 ÅE). Der erhaltene Wert steht in bemerkenswerter Übereinstimmung mit dem von **Rump** für höchste Frequenzen ($\lambda < 0,1$ ÅE) gefundenen. Die Fehlermöglichkeiten werden im speziellen Teil diskutiert und sind im § 24 zusammengestellt; wir müssen nach unseren Messungen den Wert

$$\varepsilon = 28 \pm 6 \text{ Volt/Ionenpaar}$$

für den wahrscheinlichsten halten.

B. Spezieller Teil

I. Rechnungen

1. Bestimmung der Feldstärke im Zählkondensator

§ 17. Damit die durch die Zähleröffnung vom Wulstsystem her nach außen durchgreifenden Kraftlinien im Kondensatorfeld ihre ungestörte Fortsetzung finden, muß die Feldstärke im Kondensator gleich sein der in der Mitte der Zähleröffnung im Zähler*innern* herrschenden. Dabei bleibt es gleich, ob diese Öffnung durch eine dünne Metallfolie verschlossen ist oder nicht; man kann sich also den Zähler für die rechnerische Behandlung des in ihm herrschenden Feldes geschlossen denken.

Die Berechnung dieser Feldstärke stößt nun aber auf Schwierigkeiten. Man erhält zwar einen angenäherten Wert, wenn man die Ladungsdichte an der Zählerstirn etwa in der Art ermittelt, daß man als Ladungsverteilung die in eine metallische Ebene durch eine geladene Kugel influenzierte annimmt, was man mit einiger Berechtigung bei der Größe des Zählergehäuses und des Abstandes des Wulstes von der Stirnfläche tun darf. Dabei ist der Radius der Kugel gleich der Kapazität des Wulstes anzunehmen. Genauere Resultate liefert die von **Maxwell** vorgeschlagene Methode, nach der man die leitenden Oberflächen als Äquipotentialflächen einer passend gewählten Ladungsanordnung nachbildet und die durch die Ladung bewirkte Feldverteilung berechnet. So wurde in diesem Falle verfahren, wobei die Rotationssymmetrie der anzunehmenden Ladungsverteilung die Berechnung wesentlich vereinfachte. Indem man an n (= 50) Orten nahe den Metalloberflächen im Metallinneren diskrete Ladungen (geladene Kreisringe und Punktladungen) annimmt, erhält man die Möglichkeit, an *n* Stellen das Potential willkürlich festzusetzen, wozu natürlich solche auf den Metalloberflächen genommen werden, an denen die Potentiale ja bekannt sind. Die so erhaltenen *n* linearen Gleichungen geben eine *eindeutige* Lösung der Größe jeder der zunächst noch offen gelassenen diskreten Ladung, und damit eine *eindeutige* Feldverteilung.

Die Berechnung selbst hier zu geben, verbietet ihr Umfang. Wir beschränken uns daher auf eine graphische Darstellung der anzunehmenden Ladungsverteilung und der Potentialflächen in unmittelbarer Nähe der Zähleröffnung, wo sie gebraucht werden (Fig. 7 und Tab. 2). Eine weitere Fortsetzung der Zeichnung der Potentialverteilung ins Innere des Zählers hinein ist unterlassen worden, da die angenommene diskrete Verteilung der Ladung gerade in der Gegend, die dort interessieren würde, in Richtung auf die Spitze zu, bald zu erheblichen Abweichungen von der Wirklichkeit führen muß. Die erhaltenen Feldstärken liegen je nach Zählerspannung und Abstand des Wulstes von der Zählerstirn zwischen 600 und 950 Volt/cm. Die Ungenauigkeit der Berechnung kann das Resultat um 5 Proz. fälschen. Da die beiden Zähler mit verschiedenen Spannungen arbeiten, müssen in ihnen die Abstände des Wulstes von der Zählerstirn verschieden groß sein; dadurch läßt es sich erreichen, daß die Feldstärken am inneren Rande des Zählergehäuses in der Mitte der Zähleröffnungen in beiden Fällen den gleichen Wert haben.

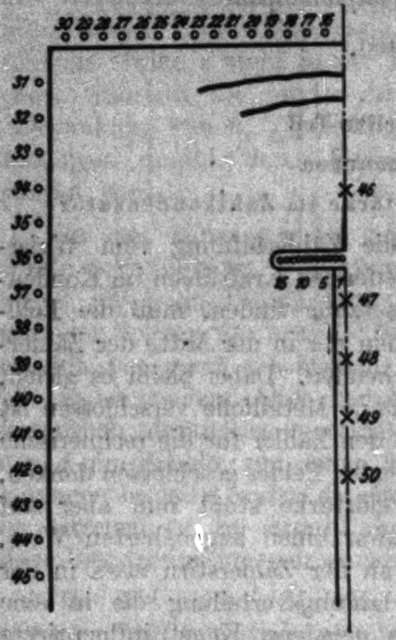


Fig. 7

Es ist jedoch auch eine unmittelbare experimentelle Prüfung der Homogenität des Feldes in der Zähleröffnung durchgeführt worden. Nur im homogenen Feld wird die Länge des im wirk-

Tabelle 2

(Übersicht über die Größe der diskreten Ladungen in elektrostatischen Einheiten, die die stetige Ladungsverteilung auf dem Zähler ersetzen. Die Ladung ergibt sich aus Fig. 7. Ladung 1—45 sind geladene Kreisringe; Ladung 46—50 sind Punktladungen. Die durch Kreuze markierten Punktladungen liegen auf der Zählerachse, die Kreisringsladungen symmetrisch um die Achse; die Durchstoßpunkte durch die Zeichenebene sind durch Kreise gekennzeichnet. Zwischen Spitze und Gehäuse liegt die Potentialdifferenz Eins.)

Nr.	Ladung	Nr.	Ladung	Nr.	Ladung	Nr.	Ladung	Nr.	Ladung
1	− 0,01	11	− 0,13	21	+ 0,05	31	+ 0,03	41	+ 0,10
2	− 0,01	12	− 0,17	22	+ 0,06	32	+ 0,04	42	+ 0,09
3	− 0,01	13	− 0,22	23	+ 0,06	33	+ 0,07	43	+ 0,07
4	− 0,02	14	− 0,29	24	+ 0,07	34	+ 0,10	44	+ 0,06
5	− 0,02	15	− 0,38	25	+ 0,07	35	+ 0,14	45	+ 0,05
6	− 0,03	16	+ 0,010	26	+ 0,07	36	+ 0,16	46	− 0,01
7	− 0,04	17	+ 0,017	27	+ 0,06	37	+ 0,16	47	− 0,08
8	− 0,05	18	+ 0,026	28	+ 0,06	38	+ 0,15	48	− 0,15
9	− 0,07	19	+ 0,034	29	+ 0,05	39	+ 0,12	49	− 0,18
10	− 0,10	20	+ 0,043	30	+ 0,04	40	+ 0,10	50	− 0,21

samen „Zylinder" befindlichen Stückes der Röntgenstrahlbahn und damit die Zahl der absorbierten Quanten sich in gleicher Weise ändern wie der Durchmesser der Zählerblende. Nun kann für jede Blendengröße mit Hilfe der Beobachtungen von n_1, n_2 und n_4 eine selbständige Messung der Zahl N der Quanten ausgeführt werden, die im wirksamen Bereich der betreffenden Blende absorbiert wurden (dabei werden gleichzeitig die Wirkungsgrade und ihr Gang mit dem Blendendurchmesser erhalten, der in § 18 betrachtet wird). Wie die Unabhängigkeit des ε-Wertes vom Blendendurchmesser in Meßreihe I und II der Tab. 1 zeigt, war bei unseren Messungen diese Proportionalität zwischen N und dem Blendendurchmesser gut erfüllt; die Abweichungen liegen innerhalb der statistischen Schwankungen.

Da die Meßreihen II, III und IV mit den gleichen Spitzen in fest gehaltener geometrischer Anordnung und konstanten Spannungsverhältnissen durchgeführt wurden, erübrigte sich die erneute Bestimmung der Feldhomogenität, nachdem sie bei II nachgewiesen worden war. Bei den beiden letzten Messungen unterblieb daher die Bestimmung des Ganges von n_4, während sie für n_1 und n_2 aus im folgenden Abschnitt besprochenen Gründen erfolgen mußte.

2. Berücksichtigung der Ortsabhängigkeit des Wirkungsgrades

§ 18. Das Gleichungstripel (2) hat Gültigkeit nur über Gebiete, innerhalb deren man mit ausreichender Genauigkeit die Werte von λ_1 und λ_2 als konstant ansehen darf; im allgemeinsten Fall also nur für differentiale Dimensionen. Wir erhalten so exakt

$$(3)\qquad \begin{cases} d\,n_1 = dN\cdot\lambda_1 \\ d\,n_2 = dN\cdot\lambda_2 \\ d\,n_4 = d\,n_1 + d\,n_2 - d\,N\cdot\lambda_1\cdot\lambda_2\,, \end{cases}$$

worin λ_1 und λ_2 Ortsfunktionen wurden.

Es seien nun die Querschnittsdimensionen des Röntgenstrahles klein gegenüber den übrigen Zählermassen; dann wird die Lage eines die Röntgenstrahlen absorbierenden Gebietes im Innern des wirksamen Zylinders eindeutig beschrieben durch eine einzige Länge x, etwa den Abstand eines Gebietes dx von der Eintrittsstelle des Röntgenstrahles in den wirksamen Zylinder, und λ_1 und λ_2 werden Funktionen nur einer einzigen Variablen; wir schreiben sie daher $\lambda_1(x)$ und $\lambda_2(x)$. So erhalten wir aus (3)

$$(3\text{a})\qquad \begin{cases} d\,n_1 = \dfrac{dN}{dx}\cdot\lambda_1(x)\cdot dx \\[2ex] d\,n_2 = \dfrac{dN}{dx}\cdot\lambda_2(x)\cdot dx \\[2ex] d\,n_4 = d\,n_1 + d\,n_2 - \dfrac{dN}{dx}\cdot\lambda_1(x)\cdot\lambda_2(x)\cdot dx\,. \end{cases}$$

Ist nun der Durchmesser des wirksamen Zylinders klein gegenüber dem reziproken Absorptionskoeffizienten der Strahlung, so ist dN/dx von x unabhängig und in alter Schreibweise $= N:l$. Unter Berücksichtigung dieser Tatsache erhalten wir durch Integration der letzten Gleichungen und nach Auflösung nach N

$$(3\text{b})\qquad N = \frac{l\cdot n_1}{\int\limits_0^l \lambda_1(x)\cdot dx} = \frac{l\cdot n_2}{\int\limits_0^l \lambda_2(x)\cdot dx} = \frac{l(n_1+n_2-n_4)}{\int\limits_0^l \lambda_1(x)\cdot\lambda_2(x)\cdot dx}\,.$$

Durch Multiplikation der ersten beiden Gleichungen und Division durch die dritte ergibt sich:

$$(4)\qquad N = \frac{l\cdot n_1\cdot n_2\int\limits_0^l \lambda_1(x)\cdot\lambda_2(x)\cdot dx}{(n_1+n_2-n_4)\int\limits_0^l \lambda_1(x)\cdot dx\cdot\int\limits_0^l \lambda_2(x)\cdot dx}\,.$$

Nach (3a) ist nun

$$\lambda_1(x) = \frac{l}{N} \cdot \frac{d n_1}{d x} \quad \text{und} \quad \lambda_2(x) = \frac{l}{N} \cdot \frac{d n_2}{d x} \,.$$

Ich setze diese Werte in die letzte Gleichung ein und erhalte

$$N = \frac{l \int\limits_0^l \frac{d n_1}{d x} \cdot \frac{d n_2}{d x} \cdot d x}{n_1 + n_2 - n_4} \tag{5}$$

eine Gleichung, die nur bekannte Größen enthält; denn auch die Differentialquotienten dn_1/dx und dn_2/dx, die die Änderung der direkt beobachteten Größen n_1 und n_2 mit dem Durchmesser des wirksamen Zylinders angeben, sind ohne Schwierigkeiten zu ermitteln, wenn man die Beobachtung von n_1 und n_2 für verschiedene Zählerblenden durchführt. — Bei der Ausführung der Experimente wurden die Ausschlagszahlen bei 2 oder 3 Blenden bestimmt und die Differentialquotienten ersetzt durch die Differenzenquotienten $\Delta n_1/\Delta x$ und $\Delta n_2/\Delta x$, bezogen auf zwei in der Größe aufeinanderfolgende Blenden; d. h. innerhalb des Gebietes, das eine beliebige Blende mehr frei gab als die nächst kleinere, wurde der Wirkungsgrad als konstant angenommen. So sind die Treppenkurven Fig. 5 und Fig. 6 entstanden. Bei der Berechnung ist jedoch Rücksicht zu nehmen auf die durch die endliche Reichweite der Photoelektronen bewirkte und im § 19 behandelte Verzerrung der geometrischen Verhältnisse.

Die hier angegebene Berücksichtigung der Ortsabhängigkeit des Wirkungsgrades ergibt ein gegen das aus (2a) berechnete um einige Prozente erhöhtes N.

3. Berücksichtigung der endlichen Photoelektronenreichweite

§ 19. Die Tatsache, daß die durch die benutzten Röntgenstrahlen ausgelösten Photoelektronen eine Reichweite haben, die gegen den Durchmesser der benutzten Zählerblenden nicht ohne merklichen Fehler vernachlässigt werden darf, macht es möglich, daß ein gewisser Bruchteil der in unmittelbarer Nähe *außerhalb* des empfindlichen Zylinders absorbierten Quanten einen Bruchteil ihrer Ionen im Inneren des wirksamen Volumens erzeugen und so zu einer Entladung im Zähler Anlaß geben können. Legt man zur Reichweiteberechnung das C. T. R.

Wilsonsche Gesetz zugrunde, so wird die Reichweite für Kupferstrahlung 1,5 mm und für Chromstrahlung 0,7 mm. Im extremen Fall kann also ein Quant Kupferstrahlung, das in 1,5 mm Abstand vom Rande des wirksamen Zylinders außerhalb absorbiert wird, gerade noch gezählt werden. Eine genaue Berechnung des hierdurch bewirkten Fehlers ist nicht möglich, weil das Reichweitegesetz, die Richtungsverteilung der Photoelektronenemission und der Umwegfaktor nur unsicher bekannt sind. Auch ist es fraglich, ob man für Photoelektronen, deren Bahn sich nur zum Teil im Innern des empfindlichen Zylinders befindet, mit dem gleichen Grad der Zählwahrscheinlichkeit rechnen darf, wie für solche, die nur im Inneren ionisieren.

Überschlagsrechnungen ergeben, daß man der Wahrheit nahekommt, wenn man in der Art mittelt, daß man alle Photoelektronen, die in einem Abstand von höchstens $^1/_6$ ihrer Reichweite außerhalb des wirksamen Zylinders entstehen, als mit gleicher Wahrscheinlichkeit gezählt ansieht, wie die im Innern des empfindlichen Volumens erzeugten. Dann wird der „effektive" Durchmesser der Zähleröffnung um 0,5 mm bei Kupferstrahlung und 0,2 mm bei Chromstrahlung größer sein als der geometrische. Den durch diese Mittelung bewirkten Fehler haben wir bei der meist benutzten 8-mm-Blende mit 3 bzw. 2 Proz. des Gesamtresultates geschätzt. Bei der im § 18 berechneten Ortsabhängigkeit des Wirkungsgrades ist zur Bildung der Differenzenquotienten $\Delta n_i / \Delta x$ natürlich der effektive statt des geometrischen Blendendurchmessers zu verwenden.

4. Bestimmung der statistischen Schwankungen

§ 20. Die aus Gleichung (2a) oder (5) zu berechnende Anzahl N der im wirksamen Zylinder absorbierten Quanten unterliegt den statistischen Schwankungen der Zahlen n_1, n_2 und n_4. Nach dem allgemeinen Gesetz der pythagoreischen Fehleraddition wird die Schwankung von N gegeben durch

$$(6) \qquad \Delta N = \sqrt{\left(\frac{\partial N}{\partial n_1} \cdot \Delta n_1\right)^2 + \left(\frac{\partial N}{\partial n_2} \cdot \Delta n_2\right)^2 + \left(\frac{\partial N}{\partial n_4} \cdot \Delta n_4\right)^2},$$

worin Δn_i die statistische Schwankung von n_i bedeutet. Da die Gleichungen (2a) und (5) nicht wesentlich verschiedene Resultate ergeben, legen wir zur Berechnung der partiellen Differentialquotienten die zu den einfacheren Formeln führende Gl. (2a) zugrunde. Es ist selbstverständlich, daß die Schwankung von N um so kleiner wird, je sicherer die Bestimmung von n_1, n_2 und n_4 ist, oder, da ja die relative statistische Unsicherheit einer Größe mit deren Wachsen abnimmt, je größer die Zahlen n_1, n_2 und n_4 sind. Bei der Bestimmung dieser Zahlen wurde derart verfahren, daß — mit der richtigen Zählerkombination — die Anzahl der registrierten Zählerentladungen jeweils in der Zeitspanne bestimmt wurde, in welcher sich in der Ionisationskammer eine bekannte Ionenmenge gebildet hatte. Die in einem einzigen derartigen „Einzelversuch" erhaltene Ausschlagszahl ist jedoch viel zu klein, um eine auch nur angenäherte Berechnung des ε zu erlauben. Jede der Zahlen n_1, n_2 und n_4 wurde daher wiederholt ermittelt (nämlich Z mal, vgl. Tab. 1). Die drei Summen der in diesen Einzelversuchen erhaltenen Zahlen Σn_1, Σn_2 und Σn_4, die weit geringeren (relativen) Schwankungen unterliegen als n_1, n_2 und n_4 selbst, können als die entsprechenden Zahlen eines einzigen großen Versuches angesehen werden. Da es aus weiter unten angegebenen Gründen jedoch vorteilhaft ist, Z nicht in allen drei Fällen gleich groß zu wählen, sind Σn_1, Σn_2 und Σn_4, wie sie in der Tabelle aufgeführt sind, nicht ohne weiteres miteinander und mit der in der Ionisationskammer gebildeten Ionenmenge in Beziehung zu setzen. Wir rechneten aus der Gesamtsumme wieder auf einen Einzelversuch in der Weise zurück, daß wir für n_1, n_2 und n_4 deren arithmetische Mittelwerte $\overline{n_1}$, $\overline{n_2}$ und $\overline{n_4}$ einsetzten und für diese die gleiche relative Unsicherheit annahmen wie für die entsprechenden Gesamtsummen. So ergibt sich:

$$\Delta \bar{n}_i = \frac{\overline{n_i}}{\Sigma n_i} \cdot \Delta \Sigma n_i = \frac{1}{Z_i} \cdot \Delta \Sigma n_i . \tag{7}$$

Darin ist

$$\left\{ \begin{aligned} \Delta \Sigma n_i &= \Delta (n_{i_1} + n_{i_2} + \ldots n_{i Z_i}) \\ &= \sqrt{(\Delta n_{i_1})^2 + (\Delta n_{i_2})^2 + \ldots (\Delta n_{i Z_i})^2} . \end{aligned} \right. \tag{8}$$

Wir setzen

$$\left. \begin{aligned} \Delta n_{1K} &= \sqrt{n_{1K}} \quad \text{(9a)} \\ \Delta n_{2K} &= \sqrt{n_{2K}} \quad \text{(9b)} \end{aligned} \right\} K = 1, 2, 3, \ldots Z_i$$

n_4 ist Funktion von den drei statistisch schwankenden Größen n_1, n_2 und n_3. Zur Berechnung der Schwankung Δn_4 müssen wir deswegen ansetzen

$$(9\text{c})\quad \begin{cases} \Delta n_4 = \sqrt{\left(\frac{\partial n_4}{\partial n_1}\cdot \Delta n_1\right)^2 + \left(\frac{\partial n_4}{\partial n_2}\cdot \Delta n_2\right)^2 + \left(\frac{\partial n_4}{\partial n_3}\cdot \Delta n_3\right)^2} \\ \Delta n_4 = \sqrt{(\Delta n_1)^2 + (\Delta n_2)^2 + (\Delta n_3)^2} = \sqrt{n_1 + n_2 + n_3}\,. \end{cases}$$

Die Größen n_1, n_2 und n_3, die in dem speziellen Fall eines beliebig herausgegriffenen n_4 zu wählen sind, sind nicht bekannt. Wir begehen im Endresultat nur einen von zweiter Ordnung kleinen Fehler, wenn für sie die Mittelwerte $\overline{n_1}$, $\overline{n_2}$ und $\overline{n_3} = \overline{n_1} + \overline{n_2} - \overline{n_4}$ gesetzt werden. Dann ergibt sich durch Einsetzen von (9a, b, c) in (8), von (8) in (7) und von (7) in (6) nach einigen rechnerischen Umformungen

$$(10\text{a})\quad \Delta N = \frac{N}{\lambda_1\cdot\lambda_2}\sqrt{\frac{(\lambda_1 - \lambda_1\lambda_2)^2}{\Sigma n_1} + \frac{(\lambda_2 - \lambda_1\lambda_2)^2}{\Sigma n_2} + \frac{(\lambda_1+\lambda_2)^2 - \lambda_1^2\cdot\lambda_2^2}{\Sigma n_4}}$$

und, da ε und N einander proportional sind,

$$(10)\quad \Delta \varepsilon = \frac{\varepsilon}{\lambda_1\cdot\lambda_2}\sqrt{\frac{(\lambda_1 - \lambda_1\lambda_2)^2}{\Sigma n_1} + \frac{(\lambda_2 - \lambda_1\lambda_2)^2}{\Sigma n_2} + \frac{(\lambda_1+\lambda_2)^2 - \lambda_1^2\cdot\lambda_2^2}{\Sigma n_4}}$$

wonach die in Tab. 1 angegebenen Schwankungen $\Delta\,\varepsilon$ gerechnet sind. Gl. (10) zeigt, daß eine um so geringere statistische Schwankung resultiert, je mehr sich die Wirkungsgrade λ_i der Einheit nähern; hierauf wurde bei der Spitzenauswahl geachtet.

Man erhält mit einer festgehaltenen Gesamtanzahl von Ausschlägen ($n_1 + n_2 + n_4 = \text{const.}$) eine möglichst geringe statistische Schwankung dann, wenn die Bedingung

$$(11)\quad \Sigma n_1 : \Sigma n_2 : \Sigma n_4 = (\lambda_1 - \lambda_1\lambda_2) : (\lambda_2 - \lambda_1\lambda_2) : \sqrt{(\lambda_1+\lambda_2)^2 - \lambda_1^2\lambda_2^2}$$

eingehalten wird; deswegen wurden in den Meßreihen die Anzahl der Ausschläge n_4 höher gehalten als die der Ausschläge n_1 und n_2, und aus diesem Grunde mußten auch die Zahlen Z_1, Z_2 und Z_4 verschieden groß gewählt werden.

II. Beschreibung der Apparatur

1. Die Röntgenstrahlenquelle

§ 21. Als Röntgenstrahlquelle diente ein im Institut gebautes Metallröntgenrohr mit Wolframglühkathode und isoliert eingeführter Kupfer- bzw. Chromantikathode; diese war gleichzeitig Anode. Kathode und Röntgenrohr waren geerdet und wurden fortgesetzt von Leitungswasser gekühlt; die Kühlung der auf Spannung liegenden Antikathode erfolgte durch ein isoliert aufgestelltes Kühlwasserreservoir, dessen Wasser durch eine kleine Kreiselpumpe durch die Antikathode gedrückt wurde. Der Antrieb dieser Kühlpumpe erfolgte über eine Hartgummiachse durch einen Kleinmotor.

Die Heizstromstärke der Glühkathode betrug um 5 Amp., der Elektronenstrom meist 2—5 mA, doch konnte dieser bis 20 mA gesteigert werden; er wurde durch ein Milliamperemeter dauernd kontrolliert. Die am Röntgenrohr liegende Spannung wurde durch eine Parallelfunkenstrecke gemessen und so einreguliert, daß die Scheitelspannung um die Hälfte über der Anregespannung des Antikathodenmaterials lag (also 12000 Volt bei Kupfer-, 8000 Volt bei Chromstrahlung). Als Spannungsquelle diente ein Funkeninduktor mit Gasunterbrechung von 110 Volt Primärspannung und maximaler Belastbarkeit von 800 Watt. Das Röntgenrohr war während des Betriebes dauernd an ein Pumpenaggregat von einer Dampfstrahl- und einer Diffusionspumpe angeschlossen; das Vorvakuum erzeugte eine Wasserstrahlpumpe. Die Pumpleitung zum Röntgenrohr enthielt ein Trockengefäß mit P_2O_5 und eine mit flüssiger Luft gekühlte Quecksilberfalle.

Die Röntgenstrahlung wurde auf einer Fläche von fast einem Quadratzentimeter erzeugt; um einen geometrisch scharf definierten Strahl zu erhalten, war in einer Entfernung von etwa $^3/_4$ cm vor der Antikathode eine Blende mit einer Öffnung von etwa 1 qmm angebracht; diese diente in unseren Berechnungen als Ausgangspunkt der Strahlung. Eine Brennfleckswanderung hat die Beobachtungen nie gestört; es rührt dies wohl von der großen Ausdehnung des Brennflecks. Die austretende Strahlung wurde durch starke Filterung monochromatisiert; dabei konnte wegen der hohen Empfindlichkeit unserer Energiemessung die Filterung und damit die Monochromasie viel weiter getrieben werden, als es bei den bisherigen Arbeiten möglich war.

Die Kupferstrahlung durchsetzte ein Nickelfenster von etwa 0,1 mm Dicke; dieses Fenster war gleichzeitig der Abschluß des Hochvakuums vom äußeren Atmosphärendruck. Durch die Filterung wird die Intensität der Cu K_β-Linie auf 10^{-8}, die der Cu K_α-Linie auf $2 \cdot 10^{-2}$ herabgesetzt. Die Strahlung des weißen Spektrums, die härter ist als die Absorptionskante des Nickels (1,49 ÅE) verschwindet praktisch völlig; ebenso die Strahlung mit $\lambda >$ etwa 1,7 ÅE. Es verbleibt ein schmaler Teil des kontinuierlichen Spektrums um die Cu K_a-Linie (1,54 ÅE) in einer Breite von 0,2 ÅE. Da die Verteilung der Energie im weißen Untergrund mit einiger Genauigkeit bekannt ist, ist der Fehler zu berechnen, den man begeht, wenn man die Strahlung als reine Cu K_a-Strahlung ansieht; es ergibt sich für das Endresultat ein Fehler kleiner als 0,5 Proz., wobei die genauere Form des weißen Spektrums ziemlich nebensächlich bleibt. Es wurde daher von einer Berücksichtigung des weißen Untergrundes abgesehen.

Ganz analoge Verhältnisse liegen bei der Chromstrahlung vor, die mit Vanadium gefiltert wurde. Das Vanadium wurde als V_2O_5 in Pulverform angewandt; es wurde in dünnflüssigem Zaponlack aufgeschwemmt und die Flüssigkeit auf einer reinen Quecksilberoberfläche ausgegossen. Der so erhaltene Film enthält bis 85 Proz. V_2O_5. Um etwaige Dichteunregelmäßigkeiten des Vanadiumfilmes auszugleichen, wurden fünf derselben aufeinander gelegt. Das Filter enthielt so 50 mg V_2O_5 auf den Quadratzentimeter; die Filterung wird damit von der gleichen Größe wie die der Kupferstrahlung. Zur Kontrolle wurde der Absorptionskoeffizient der austretenden Strahlung in Aluminium (Lenardfolien) bestimmt; es ergab sich gute Übereinstimmung mit dem im Landolt-Börnstein für Cr K_a angegebenen Wert. Als Hochvakuumabschluß diente bei der Chromstrahlung eine 30 μ starke Aluminiumfolie. Der Berechnung wurde der Absorptionskoeffizient der reinen Strahlung zugrunde gelegt; d. i. bei 15° C für Cu K_a: 0,0123, für Cr K_a: 0,0393 in atmosphärischer Luft von 760 mm Hg. Die Berechtigung hierzu ist mit einer Genauigkeit von 1 bzw. 1,5 Proz. gegeben; diese Unsicherheit wird bedingt durch den Rest des weißen Spektrums und Temperatur- und Druckschwankungen während einer Meßreihe.

Für die Messungen wurde ein Röntgenstrahlbündel vom Raumwinkel $1{,}65 \cdot 10^{-3}$ ausgeblendet. Innerhalb des Querschnittes dieses Raumwinkels war die Flächenhelligkeit der Strahlung konstant, wie eine Anzahl von photographischen Aufnahmen zeigte. Diese wurden so erhalten, daß eine Platte quer in den Röntgenstrahl gestellt und dann ausphotometriert wurde; irgendwelche systematischen Intensitätsänderungen waren nicht festzustellen und die übrigen Schwankungen blieben unter der photometrischen Genauigkeitsgrenze von

1 Proz. Diese Aufnahmen zeigen auch, daß keine wesentlichen Dichteschwankungen in den benutzten Vanadiumfiltern vorhanden waren. Es ist demnach erlaubt, innerhalb des in den Experimenten benutzten Strahlungsbündels die Energie der in einem beliebigen Raumwinkel austretenden Strahlung diesem proportional zu setzen.

2. Die Zählereinrichtung

§ 22. Die benutzte Zählerkombination ist in Fig. 8 gezeichnet. Die beiden Zähler I und II stehen sich koaxial gegenüber; ihre Stirnwände haben einen Abstand von 6 mm, der durch zwei Hartgummiklötze *A* und *B* fixiert ist. Jeder Zähler besteht aus einem Messingzylinder von 10 cm Durchmesser und 9,5 cm Länge. Der Spitzenträger *T* wird durch einen Hartgummipfropfen *P* in das Zählergehäuse eingeführt; ein Gewinde in *P* und auf *T* erlaubt, den Abstand der Spitze von der Stirnwand beliebig zu verändern. Zur Vermeidung von Kriechladungen enthält *P* einen Schutzring *R*. Der Wulst *W* hat 25 mm Durchmesser und ist 3 mm dick. Der Wulstkondensator Fig. 3 besteht aus einem 0,2 qcm großen Stück Schablonenblech, an das die Spitze *S*, ein etwa 1 cm langer, 0,05 mm dicker Platindraht mit angeschmolzenen Kügelchen von 0,1 mm Durchmesser, angelötet ist. Ein Stückchen gewachstes Papier, etwas kleiner als das Schablonenblech, ist zwischen dieses und den Wulst geklebt und bildet das Dielektrikum des Konden-

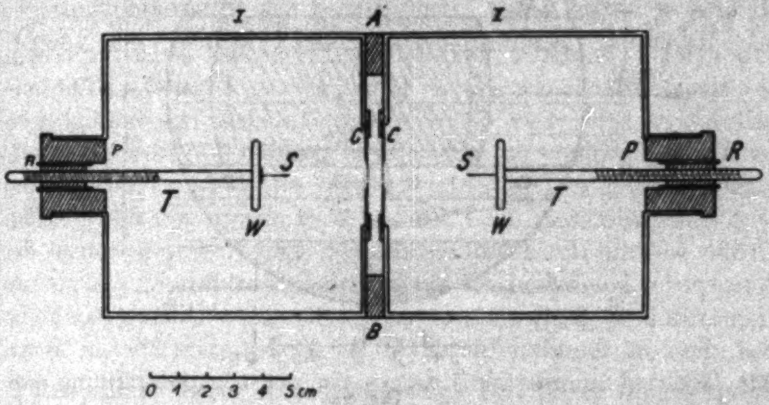


Fig. 8

sators und gleichzeitig den mechanischen Halt der Spitze. In Zähler II ist die Spitze *S* unmittelbar an den Wulst gelötet.

In die Stirnwand der Zähler ist in der Mitte ein Loch von 8 cm Durchmesser gebohrt, das von dünnem Schablonenblech bis auf eine Öffnung von 9,5 mm Durchmesser verschlossen bleibt. Von dieser Öffnung läßt sich mit Hilfe des in Fig. 9 gezeichneten Blendensystems mehr oder weniger abdecken. Fig. 9 stellt die Aufsicht auf die Stirnwand eines der Zähler dar. Ein Rahmen *C* aus 1,5 mm dickem Blech gleitet in Schlittenführung auf der Stirnwand des Zählers. In dem Rahmen ist ein Stück Schablonenblech ausgespannt, das fest an der Stirnwand anliegt; dieses Blech enthält 3 Bohrungen von 3,5, 5,5 und 8,0 mm Durchmesser. Durch Verschieben des Rahmens in seiner Schlittenführung kann jede dieser Bohrungen über die 9,5 mm Zähleröffnung gebracht werden; die Fixierung der Blenden in zentraler Stellung geschieht durch die Sperrklinke *F*. Eine vierte Stellung des Rahmens deckt die Zähleröffnung völlig zu. Die Bewegung des Rahmens geschieht durch einfachen Fadenzug. Der Röntgenstrahl durchsetzt den Zähler in Fig. 8 senkrecht zur Zeichenebene, in Fig. 9 ist seine Bahn eingezeichnet. Damit er durch den Rahmen *C* nicht behindert wird, trägt dieser bei *D* und *E* zwei Aussparungen, in denen die Dicke des Rahmens nur 0,5 mm beträgt. Zur Berechnung

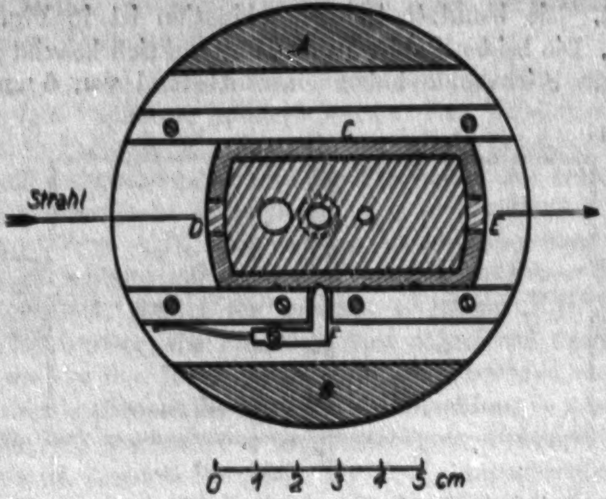


Fig. 9

des Feldes zwischen den Stirnwänden der Zähler ist der Abstand zwischen den Oberflächen der die Zähleröffnung enthaltenden Schablonenbleche mit 5,6 mm angenommen.

Durch den Rahmen *C* und seine Schlittenführung wird die ebene Oberfläche der Zählerstirnwände gestört und damit in der Nähe des Rahmens die Homogenität des Feldes verdorben. Man kann den hier einzig interessierenden Einfluß des Rahmens auf die Feldstärke am Rande der Zähleröffnung in der Weise angenähert abschätzen, daß man die beiden — einander gerade gegenüberstehenden — Rahmen ersetzt durch einen einseitig begrenzten ebenen Plattenkondensator in der Mitte zwischen und parallel zu dem als unendlich ausgedehnt angenommenen Plattenkondensator der Stirnflächen. Dabei haben je eine Belegung der beiden Kondensatoren gleiches Potential. Das Potentialbild dieser Anordnung zeigt Fig. 10; in ihr entspricht der Kondensator $AA' - BB'$ den Zählerstirnen, $aa' - bb'$ den Rahmenoberflächen. AA' und aa' sowie BB' und bb' haben gleiches Potential. Erhalten wurde das Potentialbild durch fortgesetzte Spiegelung des Kondensators $aa' - bb'$ an AA' und BB'; dabei erhalten die Ebenen AA' und BB' zunächst das Potential 0. Um sie auf den richtigen Potentialwert zu bringen, ist der Anordnung nachträglich noch ein konstantes Feld passender Größe überlagert. Da in einem seitlichen Abstand vom Rand des Kondensators $aa' - bb'$, der dreimal so groß ist wie der Abstand der Kondensatorplatten voneinander, eine Inhomogenität des Feldes zwischen AA' und BB' für unsere Genauigkeitsansprüche nicht mehr vorhanden ist, darf man absehen von einer Berücksichtigung des Einflusses des Rahmens *C* auf die Feldverteilung am Rande der Zähleröffnung.

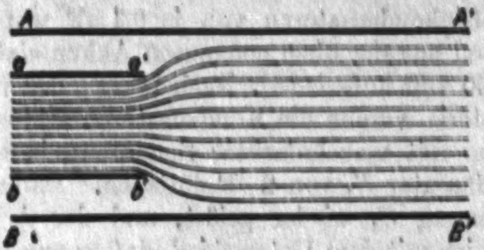


Fig. 10

Die Betriebsspannung der Zähler lag für die positive Spitze um 4500, für die negative um 3500 Volt; diese ungewöhnliche Höhe ist bedingt durch die großen Dimensionen des Wulstes. Die Feldstärke im Kondensator ist etwa 800 Volt/cm. Als Spannungsquelle für die Zähler diente bei den Vorversuchen eine von der Notgemeinschaft zur Verfügung gestellte Akkumulatorenbatterie von 1600 Volt, die die Spannung in Stufen von 50 Volt abzunehmen gestattete. Zur feineren Spannungsunterteilung wurde eine Trocken-(Anoden-)Batterie mit Intervallen von 1,5 Volt benutzt. Diese Spannungsunterteilung reichte in allen Fällen aus. Für die eigentlichen Zählversuche wurde eine Spannung bis 9600 Volt benötigt; an ihre Konstanz mußten hohe Anforderungen gestellt werden. Zu ihrer Erzeugung diente eine eigens für diesen Zweck gebaute Kondensatormaschine, die sich gut bewährt hat, und deren Arbeitsweise daher kurz beschrieben werden soll.

10 Paraffinkondensatoren von je 0,1 μF wurden parallelgeschaltet und aus der oben genannten Akkumulatorenbatterie auf einige 100 Volt aufgeladen. Nach Lösung der Verbindungen zur Ladebatterie wurden die Kondensatoren hintereinander geschaltet, also mit verzehnfachter Spannung, in einen großen Sammelkondensator C_1 von 2 μF entladen. Dann wurden die Verbindungen zu C_1 wieder gelöst, und der Arbeitsvorgang wiederholte sich mit dem Unterschied, daß nunmehr ein zweiter Kondensator C_2 von der gleichen Beschaffenheit wie C_1 als Sammelkondensator diente. Danach war die Maschine wieder in Anfangsstellung; der ganze Schaltvorgang wiederholte sich etwa 3mal in 1 Sekunde. Die Spannung in den beiden Sammelkondensatoren steigt mit der Zeit asymptotisch bis zu der verzehnfachten Ladespannung; bei der benutzten Schaltgeschwindigkeit war sie dieser in etwa 8 Minuten auf 0,1 Proz. nahegekommen. C_1 und C_2 wurden hintereinander geschaltet; so lieferte die Maschine die zwanzigfache Ladespannung. Da die Isolation außerordentlich gut war — die Kondensatoren hielten ihre Spannung über Stunden ohne wesentliche Verluste — gelang es mit dieser Anordnung, die Schwankungen der Zählerspannung über Stunden kleiner als $^1/_{40}$ Proz. zu halten. Diese Konstanz war für alle Versuche ausreichend. Das Schaltorgan war eine Hartgummiwalze von 20 cm Länge mit Messingkontakten und 26 einander paarweise gegenüber gestellten Schleiffedern aus Tombak. Eine häufige Kontrolle der vielen Schleifkontakte und Entfernung des gebildeten Schleifstaubes

war zur Erzielung einer guten Spannungskonstanz unerläßlich. Zum Antrieb der Schaltwalze diente ein 12 Watt-Kleinmotor.

Wie die Maschine an den Zähler angeschlossen wurde, zeigt die Schaltskizze Fig. 11. *AB* ist die große Ladeakkumulatorenbatterie. Die Ladeleitung greift über die zur Feineinstellung dienende Anodenbatterie FB_1 etwa die Spannung 425 Volt ab. Die Maschine *M* lädt dann die beiden Sammelkondensatoren C_1 und C_2 zu je 4250 Volt auf. Die positive Belegung von C_2 und die negative von C_1 werden aus *AB* auf + 250 Volt gegen Erde aufgeladen; $+ C_1$ hat dann die Spannung + 4500 und $- C_2$ die Spannung − 4000 Volt. $+ C_1$ ist mit der Spitze des Zählers I über einen Widerstand W_1, $- C_2$ mit der von Zähler II über W_2 verbunden; W_1 und W_2 sind von der Größenordnung 10^8 Ohm und bestehen aus mit chinesischer Tusche getränkten Wollfäden. Das Gehäuse von I ist geerdet, das von II auf − 500 Volt gegen Erde aus *AB* über die Feineinstellbatterie FB_2 aufgeladen. Dann liegen am Zähler I 4500, an II 3500, und im Kondensator, d. h. zwischen den Zählerstirnen 500 Volt. In ähnlicher Weise lassen sich alle Spannungskombinationen erzeugen.

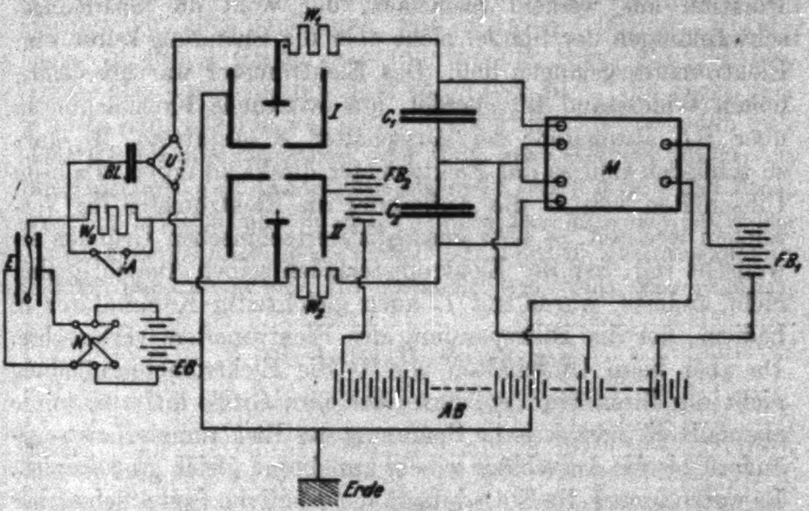


Fig. 11

Die Entladungen der Spitzen in den Zählern wurden sichtbar gemacht durch Ausschläge eines Fadenelektrometers *E* alter Lutz-Edelmannscher Konstruktion. Es wurde mit einer Hilfsspannung aus *EB* von ± 45 Volt betrieben. Der benutzte Platinfaden war 0,005 mm dick. Die Empfindlichkeit war einige Skt./Volt. Das Elektrometer konnte durch einen Umschalter *U* abwechselnd an die Spitze von I oder II gelegt werden; doch geschah dies, um das Elektrometer nicht auf die hohen Spitzenpotentiale bringen zu müssen, unter Zwischenschaltung eines Blockkondensators *BL* von etwa 8 cm mit Isolation aus weißem Siegellack, der wohl die Spannungsschwankungen der Spitze, nicht aber die Spannung selbst zum Elektrometer gelangen ließ. Das Elektrometer war über einen hohen Widerstand W_3 geerdet, um eventuelle Kriechladungen über *BL* abzuleiten; der Ausschalter *A* gestattete, W_3 kurz zu schließen und so das Elektrometer direkt zu erden. Da beim Umschalten von *U* die Aufladung im Elektrometer ihr Vorzeichen wechselt, es aber aus registriertechnischen Gründen erwünscht war, daß der Elektrometerfaden seinen Ausschlagssinn nicht änderte, wurde mit *U* auch gleichzeitig Kommutator *K* bedient, der die Hilfsspannung des Elektrometers vertauschte. Da aber beim Umschalten von *U* die Elektrometeraufladung nicht nur ihren Sinn, sondern auch ihre Größe änderte, wurde ebenfalls die mechanische Spannung des Elektrometerfadens geändert, bis die Ausschläge wieder annähernd gleich groß wurden. Es waren immer die Entladungen der positiven Spitze schwächer als die der negativen. Zum elektrostatischen Schutz waren Zähler, Elektrometer, der Umschalter *U*, der Kommutator *K*, die Elektrometerhilfsspannung, der Blockkondensator *BL*, die Widerstände W_1, W_2, W_3 und der Ausschalter *A* in einen geerdeten Blechkasten eingebaut.

Die Registrierung der Elektrometerausschläge geschah photographisch. Eine Schwachstrombirne war unmittelbar hinter den Elektrometerfaden in das Elektrometer eingebaut. Das Schattenbild des Fadens wurde durch das Objektiv und darauf noch einmal durch das Okular des gewöhnlichen Beobachtungsmikroskopes im ganzen etwa 100 fach vergrößert auf einen Bromsilberregistrierstreifen projiziert, wobei das Bild des Fadens durch eine Zylinderlinse zu einem Punkt zusammengezogen wurde. Der Registrierstreifen wurde durch einen selbst hergestellten Registrierapparat einfachster Konstruktion mit einer Geschwindigkeit von 1—2 cm/sec bewegt; die registrierte Ausschlagszahl lag meist um 100 in der Minute. Der Registrierapparat konnte auf einmal etwa 40 m des 1,5 cm breiten Bromsilberpapieres aufnehmen. Die Registrierung geschah in verdunkeltem Zimmer.

Die Mitte der Zähleröffnung hatte von der Blende im Röntgenrohr einen Abstand von 46,1 ± 0,2 cm. Das den Zähler passierende Röntgenstrahlbündel war ein Teil des durch die Ionisationskammer gehenden; es wurde begrenzt durch eine kreisförmige Blendenöffnung von 0,149 ± 0,001 cm Durchmesser in 40,2 ± 0,2 cm Abstand von der Röntgenrohrblende, erfüllte also einen Raumwinkel von $1{,}081 \cdot 10^{-5}$. Die meist verwendete Zählerblende war die größte der drei vorgesehenen und hatte 0,8 cm geometrischen oder 0,85 bzw. 0,82 cm effektiven Durchmesser. Auf dieser Länge wurden 0,591 bzw. 0,527 Proz. der vom Röntgenrohr in den betreffenden Raumwinkel emittierten Energie absorbiert, wobei natürlich die Schwächung in Luft auf dem Wege vom Röntgenrohr zum Zähler beachtet ist.

3. Die Ionisationsmessung

§ 23. Die mit atmosphärischer Luft gefüllte Ionisationskammer bestand aus einem etwa 4 cm weiten, 12 cm langen vernickelten Messingzylinder, in den bernsteinisoliert die Auffängerelektrode von 2 × 8 cm Größe aus vernickeltem Messingblech eingeführt war. Dieser gegenüber stand in 2 cm Abstand eine zweite, mit dem Gehäuse verbundene Elektrode gleicher Größe und Beschaffenheit. Der Elektrodenabstand ist ausreichend, um aus der in einem etwa 3 mm breiten Bündel durch die Mitte zwischen beiden Elektroden hindurchtretenden Röntgenstrahlung keine Photoelektronen an die Elektroden gelangen zu lassen (Reichweite bei Cu K_α 1,5 mm, bei Cr K_α 0,7 mm). Die Eintritts- und die Austrittsstelle des Röntgenstrahles wurde bestimmt durch Öffnungen in dem Gehäuse, die zum Schutz gegen Ionendiffusion mit 0,008 mm starken Zelluloidfenstern verschlossen waren. Da das ganze Gehäuse als zweite Elektrode diente, konnte der ganze zwischen den Zelluloidfenstern liegende Abstand als wirksame Länge der Ionisationskammer angesehen werden; diese wurde zu 11,6 ± 0,05 cm bestimmt. Der Ionenstrom bei 200 Volt Kammerspannung war nicht stärker als bei 150 Volt; man darf also bei unseren Versuchen, in denen stets 200 Volt aus einer Akkumulatorenbatterie an die Ionisationskammer gelegt waren, völligen Sättigungsstrom annehmen.

An der Eintrittsstelle des Röntgenstrahles in die Ionisationskammer wurde dieser durch eine rechteckige Blende von $0{,}292 \pm 0{,}002 \times 1{,}136 \pm 0{,}005$ cm Öffnung begrenzt; diese hatte von der Blende im Röntgenrohr, die als Ausgangspunkt der Strahlung angesehen wurde, einen Abstand von $14{,}2 \pm 0{,}1$ cm, umschloß also einen Raumwinkel von $1{,}645 \times 10^{-3}$. Von der in diesen Winkel gestrahlten Energie wurden bei Kupferstrahlung 11,2 Proz. und bei Chromstrahlung 21,0 Proz. in der Ionisationskammer absorbiert. Zur Berechnung sind die in § 21 angegebenen Absorptionskoeffizienten benutzt. Die Schwächung der Strahlung auf dem Luftwege zwischen dem Röntgenrohr und der Ionisationskammer ist berücksichtigt. Ein Vergleich mit dem in § 22 für den Zähler berechneten Daten zeigt, daß in der Ionisationskammer 2875 bzw. 6065 mal soviel Energie absorbiert wie im Zähler. Diese Zahlen wurden der Umrechnung zugrunde gelegt.

Der durch die Ionisationskammer fließende Strom wurde gemessen in einem Binantelektrometer mit Fernrohrskalenbeobachtung. Bei einer Hilfsspannung von ± 25 Volt, die von einer Akkumulatorenbatterie geliefert wurde, betrug die Empfindlichkeit bis 36 cm/Volt; doch wurde meistens mit geringerer Empfindlichkeit gearbeitet. Die Ablesegenauigkeit war bei den meist benutzten Ausschlagsgrößen 0,8 Proz. Das Elektrometer konnte über einen Platinkontakt geerdet werden. Die Kapazität des Elektrometersystems betrug bei der Meßreihe I 79,8 cm, bei den übrigen 72,0 cm mit einer Genauigkeit von 1 Proz.; die Kapazität wird gebildet vom Elektrometer, der Ionisationskammer, dem Erdungsschlüssel und einer etwa 1 m langen elektrostatisch geschützten Verbindungsleitung. Das Elektrometer war ebenfalls elektrostatisch geschützt in einem geerdeten Blechkasten eingebaut.

III. Bestimmung der Meßgenauigkeit

§ 24. Die Tab. 3 enthält eine Übersicht über die das Resultat möglicherweise fälschenden Meßfehler.

Tabelle 3

Fehlerquelle	Näheres siehe	Cu K_α	Cr K_α
Unsicherheit in der Feldstärkebestimmung . .	17	5,0%	5,0%
Randfehler	19	3,0	2,0
Statistische Schwankungen	20	3,0	4,5
Absorptionskoeffizient	21	1,0	1,5
Zähleröffnung	22	0,5	0,5
Abstand Röntgenrohrblende-Zählerblende . .	22	1,0	1,0
Durchmesser der Zählerblende	22	1,3	1,3
Ablesegenauigkeit am Binantelektrometer . .	23	0,8	0,8
Ionisationskammerkapazität	23	1,0	1,0
Wirksame Länge der Ionisationskammer . . .	23	0,4	0,4
Länge der Ionisationskammerblende	23	0,4	0,4
Breite der Ionisationskammerblende	23	0,7	0,7
Abstand Röntgenrohrblende-Ionisationskammer	23	1,4	1,4
Maximalfehler		19,5%	20,5%
Wahrscheinlicher Fehler		7,2	7,7

IV. Einige bemerkenswerte Beobachtungen über die gegenseitige Beeinflussung mehrerer Spitzen im gleichen Zähler

§ 25. Versuche darüber, ob es nicht möglich sei, den wirksamen Bereich eines Zählers auf die Weise zu vergrößern, daß mehrere Spitzen in so geringen Abständen voneinander zur Anwendung kommen, daß die empfindlichen Volumina der Einzelspitzen sich gegenseitig teilweise überdecken, führten zu der Feststellung, daß sich die Spitzen noch auf unerwartet große Entfernungen in ihren Arbeiten beeinflussen. Zur näheren Untersuchung dieser Erscheinungen wurden zwei einander parallele Spitzen in einem zwischen 0,4 und 4,5 cm stetig veränderlichen gegenseitigen Abstand in dasselbe Zählergehäuse gebracht; sie hatten von der Zählerstirn etwa 2 cm Abstand. Die Spitzen waren voneinander isoliert und mit je einem Fadenelektrometer verbunden. Es zeigte sich nun, daß ein überwiegender Anteil der Ausschläge in beiden Elektrometern gemeinsam waren, selbst dann, wenn die erregende Röntgenstrahlung so weich war, daß unmöglich ein und dasselbe Strahlungsquant Ionen in der Nähe beider Spitzen erzeugt haben konnte. Der prozentuale Anteil der Koinzidenzen nahm ab mit wachsendem Spitzenabstand, wachsendem Gasdruck und abnehmender Größe einer Einzelentladung, betrug aber selbst bei dem größten Abstand (4,5 cm) und dem höchsten untersuchten Gasdruck im Zähler (160 mm Hg) immer noch etwa 40 Proz.;

der Zähler war mit Luft gefüllt. Trotzdem selbst mikroskopisch ein wesentlicher Unterschied im Aussehen der Spitzen nicht festzustellen war, hatten diese eine verschiedene Empfindlichkeit; bei geringem Spitzenabstand waren die Ausschläge des einen Elektrometers völlig in denen des anderen enthalten, aber nicht immer umgekehrt. Wurde ein schmaler Röntgenstrahl bei größtem Spitzenabstand senkrecht zur Verbindungslinie der beiden Spitzen nur über die eine der Spitzen gelenkt, die dabei zu einer großen Anzahl Entladungen erregt wurde, so zeigte auch die zweite Spitze häufige Ausschläge. Die Zahl der Entladungen in der zweiten Spitze war in diesem Fall größer, als wenn der Röntgenstrahl nach einer Parallelverschiebung in der Mitte zwischen beiden Spitzen durch den Zähler ging, trotzdem der Abstand der zweiten Spitze vom Röntgenstrahl im ersten Fall größer war als im zweiten. Dies Experiment macht die Koppelung der Spitzenentladungen besonders deutlich. Ein weitmaschiges, mit dem Zählergehäuse leitend verbundenes zwischen beide Spitzen gesetztes Drahtnetz setzte die Zahl der Koinzidenzen etwas herab. Eine an die gleiche Stelle gebrachte Glimmerplatte vernichtete die Koinzidenzen völlig. Ein etwa 15 qmm großer Schirm, der den direkten Strahlenweg von Spitze zu Spitze verhinderte, war ohne Einfluß; hierdurch wird gezeigt, daß ein lichtelektrischer Effekt an einer Spitze, ausgehend von dem deutlich sichtbaren Entladungsleuchten der anderen Spitze zur Deutung der Erscheinung nicht herangezogen werden kann. Eine Erklärung der Erscheinungen kann nicht mit Sicherheit gegeben werden; es erscheint jedoch möglich, daß die Koinzidenzen in der Weise zustandekommen, daß von der Entladung der primär erregten Spitze eine Art Knallwelle ausgeht; dabei kann dann die dem Druckanstieg notwendig folgende Luftverdünnung an der zweiten Spitze eine selbständige Entladung verursachen, doch geben wir diese Ansicht mit allem Vorbehalt. Bei dem Dunkel, das über der Wirkungsweise auch des einfachen Spitzenzählers noch liegt, erschien uns eine Weiterführung dieser komplizierteren Versuche nicht erfolgversprechend. Sie wurden daher nach Feststellung der genannten Erscheinungen abgebrochen.

V. Zusammenfassung

§ 26. Es wird eine Methode beschrieben, nach der es gelingt, den Quantenstrom im Röntgenstrahl, d. h. die in der

Zeiteinheit durch den Querschnitt des Strahles tretende Anzahl von Quanten absolut zu bestimmen. Sie besteht darin, daß die auf bekannter Strecke absorbierte Zahl von Lichtquanten als Zahl von Ionengruppen gezählt wird, indem man den Strahl senkrecht durch die Kraftlinien eines homogenen elektrischen Feldes laufen läßt, das die entstehenden Ionengruppen in einen Spitzenzähler hineinzieht. Meßtechnisch wesentlich ist dabei die Ermittelung der Strecke des Strahles, aus der die Ionen in den Zähler gelangen, sowie des Bruchteils der eintretenden Ionengruppen, den der Zähler registriert. Das Ionisationsvermögen eines monochromatischen Strahles, dessen Intensität in dieser Weise bestimmt ist, wird gemessen. Die zur Bildung eines Ionenpaares nötige Energie ist danach, für Cu K_a und Cr K_a praktisch übereinstimmend

$$\varepsilon = 28 \pm 6 \text{ Volt/Ionenpaar.}$$

Die vorliegende Arbeit wurde ausgeführt vom Wintersemester 1924/25 bis zum Sommersemester 1927 im Institut für Theoretische Physik an der Universität Kiel. Hrn. Prof. Dr. W. **Kossel** danke ich für die Anregung zu diesen Untersuchungen, sowie für sein Interesse und seine wirksame Hilfsbereitschaft. Für die Überlassung von Mitteln des Physikalischen Institutes und für wertvolle Ratschläge bin ich Hrn. Geheimrat **Dieterici** und Hrn. Prof. Dr. **Geiger** zu Dank verpflichtet, ebenfalls Hrn. Prof. Dr. **Rosenberg**, der mir die Benutzung seines Photometers gestattete, und der Notgemeinschaft für die Überlassung der Hochspannungsbatterie des Binantelektrometers und von Film für die photographische Registrierung der Zählerentladungen.

(Eingegangen 2. Oktober 1928)

4. *Isothermenmessungen bei höheren Drucken;*
von A. Michels und R. O. Gibson

(24. Mitteilung des „van der Waals-Fonds“)

Einleitung

In den Jahren 1923 und 1924 hat einer von uns zwei Artikel veröffentlicht über die Messung von höheren Drucken.[1])

Mit der Prüfung einer Druckwage hatten wir damals angefangen, weil wir es uns klar machen wollten, inwieweit sich die Druckwage dazu verwenden ließ, Isothermen zu messen.

Es gab hauptsächlich zwei Schwierigkeiten.

Erstens war die Reproduzierbarkeit der Druckmessungen ziemlich schlecht, zweitens war die Umrechnung der Meßergebnisse in absolutem Maß nicht genau durchzuführen. Ja sogar war es unbekannt, ob vielleicht der Umrechnungskoeffizient selber eine Druckfunktion ist. Dadurch war es auch unmöglich, die Daten der Forscher Amagat und Kohnstamm-Walstra[2]), die bei höheren Drucken (bzw. 3000 und 2200 Atmosphären) Isothermenmessungen vornahmen, genau auszuwerten.

Nachdem nun eine von uns entwickelte Theorie es ermöglicht hat, die Faktoren herauszufinden, welche die Wirkung einer Druckwage beeinflussen, haben wir die Empfindlichkeit der Druckwage von 1 in 100000 hinauftreiben können und die Theorie durch Messungen bestätigt gefunden. Nachher wurde von uns eine Methode zur Eichung einer Druckwage in Fundamentaleinheiten ausgearbeitet und zur Prüfung dieser Methode eine Eichung bis auf 200 Atmosphären tatsächlich durchgeführt.

Die Eichung geschah durch Vergleich mit einer Quecksilbersäule. Die zur Verfügung stehende Höhe gestattete uns aber nur eine Eichungsgenauigkeit von $^1/_{3000}$.

---

[1]) A. Michels, Ann. d. Phys. 72. S. 285. 1923; Mitt. d. v. d. Waals-Fonds, Nr. 12; 73. S. 579. 1924; Mitt. d. v. d. Waals-Fonds, Nr. 14.

[2]) Ph. Kohnstamm u. C. Walstra, Proc. Roy. Acad. Amsterdam 17. S. 203. 1914; Comm. v. d. Waals-Fund, Nr. 7.

Seit 1924 sind von uns die Untersuchungen weiter geführt worden und wir hoffen innerhalb nicht zu langer Zeit in der Lage zu sein, Drucke bis 5000 und später bis 10000 Atmosphären mit einer geeichten Druckwage messen zu können.

Eine Eicheinrichtung wird bereits gebaut und wird in kurzer Zeit fertig sein. Die notwendigen Mittel wurden uns dazu durch Vermittlung des „van der Waals-Fonds“ von verschiedenen Firmen zur Verfügung gestellt.

Weil sich nun erwarten läßt, daß innerhalb kurzer Zeit die Druckwage ein wirklich guter Apparat sein wird, haben wir auch die Messungen der anderen Größen, für Isothermen notwendig, einer Revision unterworfen.

Das Resultat werden wir weiter unten geben und zwar wollen wir der Reihe nach besprechen:

1. Form und Kalibration des Piezometers (Volumbestimmung).
2. Temperaturmessung.
3. Füllung des Piezometers und Bestimmung des Normalvolums.
4. Messung der Isothermen und Korrektionen.

Hierbei werden wir nachgehen, wie weit sich eventuell für jede Partialmessung die Genauigkeit hinauftreiben läßt. Dabei ist aber immer zu beachten, daß bei wirklichen Isothermenmessungen sich die maximale Genauigkeit nicht erreichen läßt. Erstens werden doch immer individuelle Faktoren eine Rolle spielen und außerdem addieren sich die Einflüsse der verschiedenen Fehlerquellen.

Schließlich werden wir unseren Artikel beenden mit Ergebnissen für Neonisothermen. Zur Beurteilung der erreichten Genauigkeit müssen wir bemerken, daß:

1. zur Zeit nur noch unsere Druckwage auf $^1/_{3000}$ geeicht worden ist. Es ist also von vornherein ausgeschlossen, daß diese Genauigkeit überschritten wird.

2. Die Messungen an Neon sind verwendet worden zur Studierung der Meßmethoden. Erst in der Praxis begegnet man oft Schwierigkeiten, welche man nicht vorhergesehen hat. So ist die Methode gewachsen während der Messungen, bis Untenstehendes herausgekommen ist. Teilweise sind sogar die Verbesserungen erst nach Ablauf der Neonisothermen durch-

geführt worden. So ist u. a. die Normalvolumbestimmung nachher einer gründlichen Revision unterworfen.

Zwar wäre es uns darum angenehmer, mit Publikation unserer Methode zu warten, bis wir gleichzeitig eine Reihe Isothermen, mit der endgültigen Methode gemessen, mitteilen könnten. Es ist uns aber gesagt worden, bereits jetzt unsere Überwägungen zusammen zu stellen.

Wiewohl wir durch Obenstehendes glauben, unseren Neonresultaten nur die Bedeutung vorläufiger Messungen anerkennen zu müssen, so wollen wir doch die Daten mitteilen, da im Gebiete zwischen 100—500 Atmosphären über Neon solche noch nicht vorliegen.

Die absolute Genauigkeit meinen wir auf $^1/_{2000}$ stellen zu können.

1. Kapitel

Form und Kalibration des Piezometers

Da es sich bei unseren Untersuchungen tatsächlich zunächst darum handelt, Messungen bei hohem Druck durchzuführen, so ist von vornherein die Verwendung einer *einseitig* auf Druck belasteten Kapillare aus Glas ausgeschlossen.

Wenn wir dennoch einen Glasapparat verwenden wollen, müssen wir gleichzeitig das Piezometer aus- und inwendig auf Druck belasten. Dazu aber muß es ganz in ein stählernes Gehäuse gebracht werden.

Um nun die Höhe des Quecksilbers zu bestimmen, kann man nach Amagat entweder in der Stahlwand Fenster anbringen oder die Höhe mittels elektrischer Kontakte bestimmen.

Die erste Methode erschien uns als viel zu umständlich, demgegenüber versprach die zweite[1]) bessere Resultate. [Kohnstamm-Walstra[2]) haben nach ähnlicher Weise gearbeitet.]

Wir geben in großen Umrissen diese Methode an.

Das Piezometer hat eine Form nach Fig. 1. *D* ist ein großes Volum zur Aufnahme des Gases bei Atmosphärendruck, *E* eine Kapillare, in der an verschiedenen Stellen Platindrähte eingeschmolzen sind.

---

1) E. H. Amagat, Note des travaux scientifics. Paris 1902.

2) Ph. Kohnstamm u. C. Walstra, Proc. Roy. Acad. A'dam 17. S. 203. 1914; Comm. v. d. Waals-Fund, Nr. 7.

Um die Kapillare wickelt man einen langen Widerstandsdraht.

Nachdem das Piezometer mit einem bekannten Gasquantum beschickt ist, taucht man es in eine Stahlbombe (*A*), teilweise angefüllt mit Quecksilber, legt um die Kapillare den Stahlmantel (*B*) und füllt das restliche Volumen zwischen Kapillare und *B* mit irgendeiner Flüssigkeit, z. B. Glyzerin oder Öl aus. Durch den Mantel führt ein isolierter elektrischer Kontakt *F*, mit dem das obere Ende des Widerstandsdrahtes verbunden ist. Preßt man nun durch *C* Flüssigkeit nach, so steigt das Quecksilber in das Piezometer empor. Sobald dieses Quecksilber den ersten Platinkontakt erreicht, läßt sich die Berührung elektrisch registrieren. Durch Aufnahme des Widerstandsdrahtes in eine Wheatstonesche Brücke kann man ebenso wahrnehmen, wann das Quecksilber die anderen Kontakte erreicht.

Die Genauigkeit der Volummessungen wird nun hauptsächlich beschränkt durch die Genauigkeit, mit der man das Volum vom Kontakt bis zum oberen Ende auskalibrieren kann, und die Genauigkeit, womit der Platin–Quecksilberkontakt arbeitet.

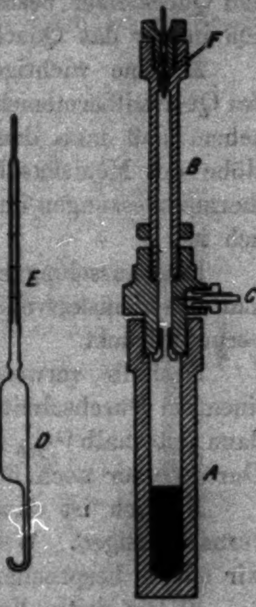


Fig. 1

Selbstverständlich liegt die kleinste Kalibrationsgenauigkeit beim kleinsten Volum, das also vom Gas beim Maximaldruck eingenommen wird.

Wenn nun z. B. nur eine Kalibrationsgenauigkeit erreichbar ist von $^1/_2$ mm^3 (wie bei Kohnstamm-Walstra), dann darf für eine Meßgenauigkeit von 1 zu 1000 kein Volum unterhalb 500 mm^3 verwendet werden. Dies Volum und der zu erreichende Druck bestimmen aber das Normalvolum. U. a. hätten dazu Kohnstamm-Walstra für ihre Drucke bis 2200 Atmosphären ein Gasquantum über 1 Liter verwenden müssen. Das war aber für das damalige Piezometer zu viel. Die Schwierigkeit verschwindet, wenn es gelingt, die Kalibration genügend zu verbessern. Hierzu müssen wir die verschiedenen Fehlerquellen aufsuchen.

Nach unserer Ansicht gibt es deren drei.

1. Darf man nicht (wie geschah) bei steigender und sinkender Quecksibersäule den elektrischen Kontakt zwischen Platin und Quecksilber bestimmen, beim Heruntersinken bleibt nämlich immer das Quecksilber ein wenig hängen.

2. Eine wichtigere Fehlerursache liegt in dem Volum des Quecksilbermeniskus. Hier ist der Fehler nicht so zu beheben, daß man den Durchmesser des Piezometers und die Höhe des Meniskus bestimmt, da dieses später bei den Isothermenmessungen im ganz geschlossenen Apparat fast unmöglich ist.

Eine ausschlaggebende Verbesserung läßt sich finden, indem man das Meniskusvolumen unterhalb der erlaubten Fehlergrenze herunterdrückt.

Deshalb verwenden wir eine Kapillare von innerem linearem Durchschnitt von $^1/_2$ mm; der maximale Fehler liegt dann unterhalb $^1/_{200}$ mm^3. Wenn nötig, kann man den inneren Durchmesser noch herunterdrücken.

Freilich ist dann aber die Kapillardepression nicht zu vernachlässigen. Wie man diese in Rechnung zieht, werden wir später besprechen (4. Kapitel).

3. Die dritte Fehlerquelle ist eine subjektive.

Die älteren Forscher ließen das Quecksilber in dem Piezometer emporsteigen und sinken, beobachteten den Kontakt durch den Ausschlag eines Galvanometers und bestimmten dann auf irgendeine Weise die dann in dem Piezometer enthaltene Quecksilbermenge. Auf diese Weise ist man abhängig von der Reaktionszeit des Beobachters, die fast nie konstant ist. Es ist deshalb nötig, diese Methode, wenn möglich, zu einer automatischen zu machen.

Hierdurch wird gleichzeitig die Arbeit weniger ermüdend, was auch wieder seinen Einfluß auf die Genauigkeit hat.

Z. B. ist uns ohne Mechanisierung eine Genauigkeit von 0,03 mm^3 gelungen, mit Mechanisierung 0,007 mm^3.

Auf Grund dieser Überlegungen wurde unsere Kalibrationsmethode auf folgende Weise eingerichtet.

Die Anordnung gibt Fig. 2.

Da bei Temperaturschwankungen das große Volumen störend auf die Genauigkeit wirkt, wird es vorläufig weggelassen.

Das Piezometer befindet sich zwischen *B* und *A*. Oberhalb *A* endet das Piezometer in eine Glaskapillare (*A* — *H*). Da es später irgendwo zwischen *A* und *H* abgeschmolzen werden muß und deshalb ein Teil im Piezometer aufgenommen bleibt, muß er auch kalibriert werden. Dazu ist auswendig eine Millimeterverteilung angebracht.

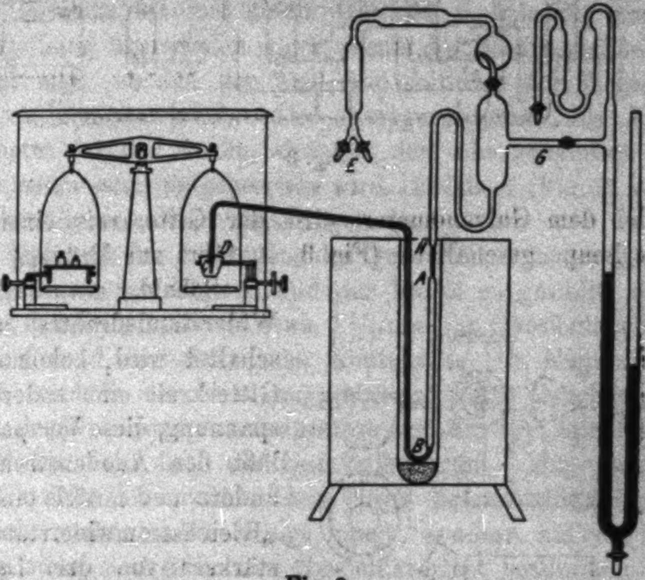


Fig. 2

Vorher ist sie auf Konstanz des inneren Durchmessers untersucht worden. Nehmen wir die Kapillare von einem linearen Durchmesser von 0,2 mm, dann entspricht ein Teilstreich von 1 mm einem Volumen von nur $^1/_{32}$ mm^3. Beim Auskalibrieren auf eine Genauigkeit von $^1/_5$ mm erreicht man ohne weiteres die erwünschte Genauigkeit.

Bei *B* ist eine Kapillare *B*—*C* angeschmolzen, die in einen Porzellantiegel *D* taucht. Dieser Tiegel hängt in einem Ring oberhalb der Schale einer genauen Wage.

Das Piezometer steht während der Kalibration in einem es umhüllenden Thermostaten, dessen Temperatur mit einem Thermoregulator reguliert wird.

Mittels des Rohres G, des in ihm befindlichen Quecksilbers und einer Pumpe bei E läßt sich der Druck in dem Piezometer so einstellen, daß das Quecksilber aus dem Tiegel D mit einer ganz niedrigen, regulierbaren Geschwindigkeit in dem Piezometer emporsteigt.

Der um das Piezometer gewundene Widerstandsdraht ist wieder in eine Wheatstonesche Brücke aufgenommen, aber parallel dem Galvanometer wird der Gitterkreis einer Verstärkerlampe geschaltet. (Fig. 3, *A*, führt zur Brücke.)

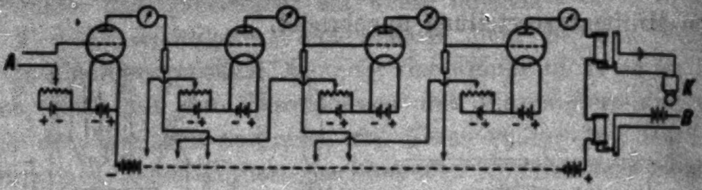


Fig. 3

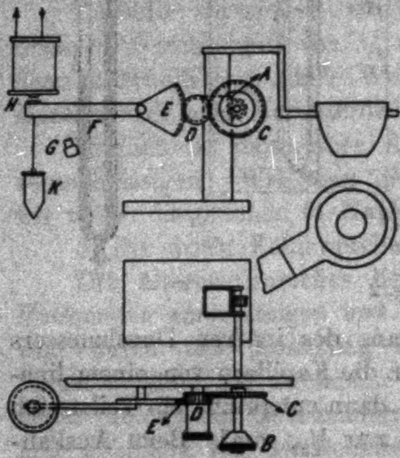


Fig. 4

Sobald ein Teil des Widerstandsdrahtes ausgeschaltet wird, bekommt der Gitterkreis eine andere Vorspannung, diese Vorspannung läßt den Anodenstrom sich ändern und mittels einer Art „Gleichstromwiderstandsverstärker" von drei Lampen, nach Fig. 3, wird die Spannungsdifferenz um etwa das 2000 fache erhöht.

Die verstärkte Spannungsdifferenz wird dem Gitter einer vierten Lampe zugeführt mit einem ziemlich großen Sättigungsstrom (etwa 50 Milliampere). Dieser Strom schließt ein mechanisches Relais und das Relais bedient einen Mechanismus, den wir jetzt beschreiben werden.

Der Ring, in dem der Quecksilbertiegel hängt, läßt sich (Fig. 4) nach unten verschieben mittels der Stange *A* und dem Knopf *B*. Unter dem Knopf sitzt aber ein Zahnrad *C*, das mittels des axial verschiebbaren Zahnrads D in das Getriebe E geschaltet werden kann.

Wenn die Verbindung des Zahnrads hergestellt ist, kann sich der Porzellantiegel nur um etwa 3 mm nach oben und unten verschieben, da der Arm F entweder an den Gummiknopf G anstößt oder oben gegen den Elektromagneten H anliegt.

Die Dimensionen sind so gewählt, daß die Bewegung des Armes F einer Bewegung des Tiegels um 3 mm entspricht.

Der Arm ist mit einem Gewicht K belastet, das eben die Reibung überwinden kann, wenn der Elektromagnet nicht erregt wird, so daß der Arm und mit ihm der Tiegel automatisch heruntersinken. Der Erregungsstrom des Elektromagneten ist der Strom, der von dem obengenannten Relais geschlossen oder unterbrochen wird. Relais K (Fig. 3) schaltet gleichzeitig eine Warnungsklingel ein.

Während des Ansaugens des Quecksilbers in der Kapillare ist der Strom geschlossen und der Tiegel so gestellt, daß die Spitze des Ansaugerohres etwa $1\,^1/_2$ mm ins Quecksilber hineinragt. Sobald der elektrische Kontakt in die Kapillare einspielt, wird in der oben angegebenen Weise der Erregungsstrom des Elektromagneten unterbrochen, der Arm fällt herunter und damit sinkt auch der Quecksilbertiegel. Man kann nun das Getriebe ausschalten, den Tiegel herunterschrauben, bis er nicht mehr in dem Ringe hängt, sondern auf der Wagschale steht, und dann den Gewichtsverlust bestimmen.

Auf diese Weise haben wir Beobachtungen erhalten, welche alle innerhalb der Fehlergrenze unserer Wage liegen (0,1 mg).

Zur Bestimmung des Nullpunktes der Wage lassen sich auch die Gewichte, die auf der anderen Wagschale stehen, heben, ohne die Wage zu öffnen. Dies vergrößert unbedingt die Meßgenauigkeit.

Für das obere Kapillarvolum ist man selbstverständlich auf die oben erwähnte Millimeterteilung angewiesen. Man reguliert nun den Druck in G (Fig. 2), so daß das Quecksilber sich irgendwo zwischen A und G einstellt, und unterbricht mit der Hand den Erregungsstrom des Elektromagneten. Danach bestimmt man wieder den Gewichtsverlust des Tiegels. Eine Genauigkeit von $^1/_{10}$ mg läßt sich auch hier erreichen.

Dies tut man an verschiedenen Stellen zwischen *A* und *H*. Aus den Daten ergibt sich der Inhalt für die Volumina von jedem Kontakt bis zu einem beliebigen Punkte zwischen *A* und *H*.

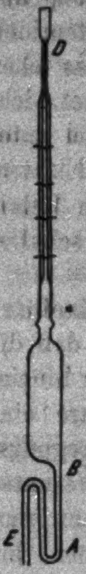


Fig. 5

Änderungen der Zimmertemperatur bedingen selbstverständlich Änderungen im Gewichte des Quecksilbers in der Ansaugekapillare. Bei unserer Dimensionierung muß erst eine Schwankung der Zimmertemperatur, die größer als 2° ist, in Anrechnung gebracht werden.

Wie wir oben bereits erwähnten, ist bei dieser Kalibration das große Volum des Piezometers noch nicht angeschmolzen.

Es läßt sich jetzt einsehen, weshalb nicht. Wäre das große Volumen angeschmolzen, dann wäre es bei der Kalibration ganz mit Quecksilber gefüllt. Eine Schwankung von $^1/_{1000}{}^0$ im Thermostaten würde dann bereits nicht mehr zu vernachlässigen sein.

Nach der Kalibration der Kapillare wird erst das große Volumen angeblasen und in den Kalibrationsapparat aufgenommen, das Piezometer hat dann die Form wie es Fig. 5 angibt.

Hier ist *A—B* eine Kapillare von rund 5 mm lichter Weite, diese ist vorher eingeteilt, auf überall gleichen Durchmesser untersucht, die Einteilung kontrolliert und die Kapillardepression bei Quecksilberfüllung bei verschiedener Meniskushöhe bestimmt. Dies ist notwendig, um später bei der Füllung das Normalvolum richtig bestimmen zu können.

Das Volum wird nun bestimmt zwischen dem unteren elektrischen Kontakt und 2 oder 3 Punkten der Kapillare *A—B*.

Die Kalibration des großen Volums braucht, um die gleiche prozentuelle Genauigkeit zu erreichen, in absolutem Maß nicht so genau durchgeführt zu werden.

Z. B. ein von uns viel verwandtes Volum ist etwa 140 cm^3. Hier gibt ein Fehler von 17,5 mg noch eine Genauigkeit von $^1/_{100000}$. Der Inhalt des Meniskus wird den bekannten Tabellen entnommen.

Das Piezometer wird nun bei *E* und *D* abgeschnitten, und die Kapillare *D* irgendwo zugeschmolzen. Mittels eines

Mikroskops mit einer kleinen Vergrößerung läßt sich leicht auf $^1/_5$ mm bestimmen, wo das Kapillärchen abgeschmolzen ist. Da man den Inhalt pro Millimeter kennt, ist das restliche Volumen zu bestimmen.

Das Piezometer ist jetzt zur Füllung fertig.

Wir müssen schließlich noch zwei Sachen bemerken, erstens, daß, um uns von eventueller Temperatur- oder Druckhysteresis zu befreien, das Piezometer nach seiner Anfertigung und selbstverständlich vor der Kalibration 24 Stunden auf eine Temperatur von 490° C gealtert worden ist und nachher ganz langsam gekühlt. Außerdem ist es mehrere Stunden gepreßt auf einen Druck, der 50 Proz. höher als der Maximaldruck ist, womit wir messen wollen.

Wegen dieses Vorpressens haben sich die thermischen Konstanten des Glases ein wenig geändert. Dadurch war es notwendig, obwohl wir das bekannte Schottsche Jena 16 III gebrauchen, alle Kalibrationen bei mehreren Temperaturen durchzuführen, um den Temperaturkoeffizient des Glases zu bestimmen.

Zweitens darf bei langem Piezometer die Kompressibilität des Quecksilbers, das sich während der Kalibration bisweilen unter $\frac{1}{2}$ — 1 Atm. Druck befindet, nicht ganz vernachlässigt werden.

2. Kapitel

Die Temperaturmessung

Bei der Messung der Temperatur sind wir drei Schwierigkeiten begegnet, welche wir versucht haben, nacheinander zu lösen.

Erstens war die Frage, inwieweit die Temperatur des komprimierten Gases, also die Temperatur innerhalb des Piezometers, übereinstimmt mit der Temperatur des Wasserbades, worin sich das Piezometer befindet. Einige nicht geklärte Abweichungen wiesen darauf hin, das dies fraglich sein könnte. Vorversuche gaben eine Temperaturdifferenz von nahe $^1/_{50}$°.

Die Fehlerursache war darin zu suchen, daß bei höheren Drucken das Instrumentarium so schwer konstruiert werden muß, daß die Wärmeleitung durch die Wand des Druckübertragungsrohres anfängt, eine Rolle zu spielen.

Gleichzeitig war der Umstand zu untersuchen, wie lange es dauert, bis die adiabatisch erzeugte Temperaturänderung, die von der Druckerhöhung herrührt, nach dem Bade abgeflossen ist.

Um beiden Aufgaben näherzutreten, haben wir ein Platinwiderstandsthermometer nach Fig. 6 angefertigt.

Der Platindraht muß innerhalb des Druckgefäßes angebracht werden, um die innere Temperatur während des Versuches angeben zu können.

Der Platindraht ist auf ein Glasrohr (bifilar) gewickelt, das während des Versuches das Glaspiezometer umgibt, und sich innerhalb des stählernen Schutzrohres befindet. Um eventuelle Druckeffekte auf die Kontakte zu kompensieren, sind die Verzweigungsstellen des Platins auch innerhalb des Gefäßes gebracht. Die 4 Platindrähte, die dann außerhalb des stählernen Behälters angebracht werden müssen, sind mit Hilfe von Bernsteinkegeln nach Fig. 6 isoliert.

Im Anfang haben wir anderes Isolationsmaterial versucht, das nicht so spröde war. Es ergab sich aber, daß das Elfenbein ziemlich hygroskopisch ist, so daß sein Widerstand bereits oberhalb 40° beträchtlich nachläßt und es nicht mehr als einwandfreies Isolationsmittel zu verwenden ist.

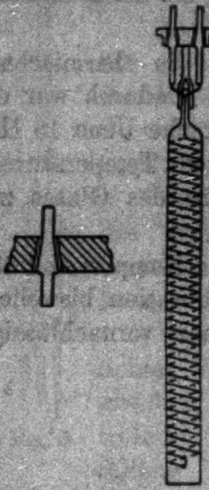


Fig. 6

Dagegen haben wir mit einem neuen Material (sogenanntes „ORCA“), das uns von Professor Moireu von dem „Collège de France“ in Paris in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellt wurde, recht gute Resultate erhalten.

Der Einfluß der Wärmeleitung könnte nun gemessen werden, indem wir beim geschlossenen Piezometer (das nicht auf Druck gebracht war) die Temperaturdifferenz zwischen dem Inhalt von Piezometer und Thermostaten bestimmten.

Es ergab sich, daß wirklich bei Temperaturdifferenzen von 20° zwischen Bad und Zimmer die Temperatur innerhalb des Piezometers um $^1/_{50}$° zurückblieb, bei größerer Differenz vermehrte sich dieser Betrag bedeutend. Die Schwierigkeit kann umgangen werden, indem man auch einen beträchtlichen Teil des Rohres in das Bad aufnimmt.

Um den zweiten Einfluß zu bestimmen, muß das Thermometer unter Druck gebracht werden.

Da aber der Widerstand des Platins auch druckempfindlich ist, haben wir den Einfluß des Druckes eingehend studieren müssen. Über das Resultat dieser Untersuchungen verweisen wir auf unsere Originalarbeit.[1])

Die Zeit, notwendig zum Abfließen der adiabatisch erzeugten Temperaturerhöhung, stellte sich auf rund $^1/_2$ Stunde. Nach der Druckänderung muß man also, um sicher zu sein, mindestens $^1/_2$ Stunde warten, bevor man die Beobachtung fortsetzen kann.

Eine dritte Schwierigkeit findet ihren Grund in der Genauigkeit, womit wir messen wollen.

Ist doch unsere Druck- und Volumbestimmung reproduzierbar bis auf $^1/_{50000}$; mißt man die absolute Temperatur mit einer Genauigkeit von $^1/_{50}{}^0$, also bei Zimmertemperatur rund 1 zu 15000, dann sind die Beobachtungen von Druck und Temperatur nicht mehr äquivalent.

Man muß also die Temperaturmessungen auf mindestens $^1/_{200}{}^0$ hinauftreiben.

Dazu muß man aber ein Thermometer mit dieser Genauigkeit eichen können. Dies war aber nicht möglich wegen der Tatsache, daß der Eispunkt des Wassers nicht genauer als bis $^1/_{100}{}^0$ zu bestimmen ist. Dadurch verlieren wir die Genauigkeit im Festpunkte der Temperaturskala.

Ist es möglich, den Eispunkt besser festzulegen, dann sind damit noch nicht alle Schwierigkeiten gelöst. Dazu war noch ein zweiter Festpunkt notwendig, da es auch dem 100°-Punkt an der nötigen Konstanz mangelt. Dies ist uns aber bis jetzt nicht gelungen. Die Verbesserung des Eispunktes gibt uns eine größere Reproduzierbarkeit der Thermometereichungen, keine genaueren absoluten Messungen.

Um die Schwierigkeiten wegen der Inkonstanz des Eis-

---

1) A. **Michels** und P. **Geels**, Influence of the Pressure on the Electric Conductivity of Platinum. Proc. Roy. Acad. Amsterdam **29**. S. 1106. 1926; Comm. v. d. Waals-Fund, Nr. 15.

punktes beseitigen zu können, muß man sich erst klar machen, wo sie herrührt.

Wenn wir auch annehmen, daß es praktisch leicht durchführbar ist, wirklich Eis von Wasser zu bekommen, in welchem keine Salze mehr gelöst sind, so bleibt noch immer die Schwierigkeit bestehen, daß verschiedene Gase sich im Wasser lösen, wenn man unter atmosphärischem Druck arbeitet.

Es ist eine bekannte Tatsache, daß reines Eis sowohl trübe wie durchsichtig sein kann; welches von beiden man hat, wird nur dadurch bedingt, wieviel Gas beim Ausfrieren eingeschlossen bleibt. Dieses Gas löst sich selbstverständlich beim Schmelzen wieder ins Wasser auf. Stickstoff und Sauerstoff können bei atmosphärischem Druck eine Erniedrigung des Gefrierpunkts von $2{,}5 \times 10^{-3}$ Grad geben. Es gibt aber noch andere Gase, die hierbei eine Rolle spielen, z. B. CO_2, das außerdem wegen der elektrischen Dissoziation des H_2CO_3 noch eine größere Änderung am Gefrierpunkte ergeben kann. Außerdem ist es fast unmöglich, beim Zerkleinern des Eises dieses ganz rein zu erhalten.

Angesichts dieser Schwierigkeiten haben wir versucht, ob vielleicht *nicht der Eispunkt*, sondern der Tripelpunkt des Wassers eine größere Reproduzierbarkeit geben könnte. Hier arbeiten wir doch unter Wasserdampfdruck und haben unbedingt ein System aus einer Komponente.

Die Idee hat sich wirklich bewährt.

Nach einigen Vorversuchen ergab sich als die beste experimentelle Lösung die folgende Arbeitsmethode[1]) (Fig. 7):

A ist ein gläsernes Gefäß nach der Art eines Dewargefäßes. Nur ist jetzt der Raum zwischen den beiden Wänden nicht luftleer, sondern mit reinem destillierten Wasser gefüllt.

Um Sprengung des Glases beim Ausfrieren zu vermeiden, ist es selbstverständlich wünschenswert, den Raum nicht ganz zu füllen, sondern nur bis etwa 85—90 Proz.

Nach der Füllung wird der Raum ausgepumpt und zugeschmolzen.

Das Auspumpen muß 24 Stunden dauern, da sonst noch ein beträchtliches Gasquantum im Wasser gelöst bleibt.

---

[1]) A. Michels u. F. Coeterier, The Ice-point of the Thermometer scale. Proc. Roy. Acad. Amsterdam 30. S. 1017. 1927; Comm. v. d. Waals-Fund, Nr. 19.

In den Raum *B* bringt man das zu eichende Thermometer. Um dafür zu sorgen, daß der Wärmeaustausch gut vor sich geht, ist es nötig, *B* vorher mit einer so großen Menge Quecksilber zu beschicken, daß beim Quecksilberthermometer das Reservoir, beim Platinthermometer die ganze Thermometerlänge ins Quecksilber taucht. Selbstverständlich muß man im letzten Falle ein Eindringen des Quecksilbers in das Thermometer vermeiden. Wir haben deshalb für unsere Untersuchungen ein neues Platinthermometer konstruiert, worin der Platindraht ganz eingeschlossen ist. Die Fig. 7 gibt ein Bild des Thermometers, das in unseren Eichapparat eingetaucht ist und die Einzelheiten desselben ergibt. Es ist noch zu bemerken:

1. Daß der Raum *A* mit einem ganz leichten Öl angefüllt ist (Siedepunkt 210° C), um einen besseren Wärmeaustausch zu gewährleisten.

2. Daß der Platindraht eingeschmolzen im Glas hängt, so daß die äußere Luft keinen Zugang hat.

3. Daß die Punkte *F*, wo die 4 Platindrähte (2 Potentialdrähte und 2 Stromzufuhrleitungen) in Kupfer übergehen, sich noch ganz innerhalb des Kühlmantels befinden. Dadurch ist ein Auftreten von Thermokräften ausgeschlossen. Die elektrische Isolation des Thermometers war mehr wie 10^9 Ohm; die Trägheit stellte sich bei einer Genauigkeit von $^1/_{4000}{}^0$ auf 2 Minuten.

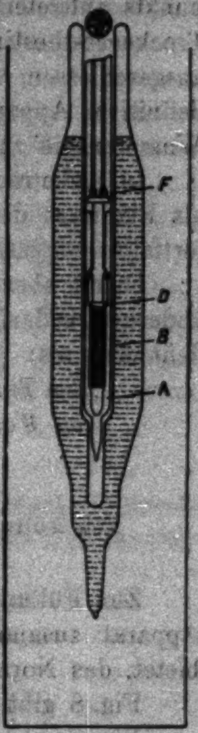


Fig. 7

Der Wassermantel wurde nun vorsichtig gekühlt auf rund −5° C. Da das Wasser sehr rein ist, geht das Unterkühlen leicht vor sich. Nun wurde das Gefäß mit Kühlsubstanz (Kochsalz und Eis) entfernt und der Wassermantel mit einem kleinen Stück fester Kohlensäure berührt. Augenblicklich fing die Kristallisation an, und da das Wasser homogen auf −5° C gekühlt war, breitete sich die Kristallisation überall durch den Wassermantel aus.

Es ergab sich nun, daß die Kristallisationstemperatur innerhalb unserer Meßmöglichkeit immer den gleichen Wert aufwies, namentlich innerhalb $^1/_{4000}{}^0$.

Unsere Messungen wurden durchgeführt an verschiedenen Tagen und mit mehreren Wasserfüllungen. Selbstverständlich bleibt noch die Möglichkeit bestehen, daß das Glas sich allmählich im Wasser löst, so daß dann eine Erniedrigung des Tripelpunkts auftreten kann. Nach einem halben Jahr ergaben aber Trockenrestbestimmungen, daß dies bei unseren Untersuchungen ausgeschlossen war. Es bleibt aber wünschenswert, für den definitiven Apparat eine Glassorte von höherer Resistenz gegen Wasserangriff zu wählen.

In Anbetracht dieser Ergebnisse scheint es uns besser, als Fixpunkt der Temperaturskala den Eispunkt von Wasser fortfallen zu lassen und den Tripelpunkt einzuführen.

Damit aber die Temperaturskala keiner allzu großen Umänderung bedarf, scheint es uns am besten, den Nullpunkt zu definieren als:

> *„den Temperaturpunkt 0,007° unterhalb des Tripelpunkts von Wasser“.*

8. Kapitel

Die Füllung des Piezometers und die Bestimmung des Normalvolumens

Zur Füllung des Piezometers haben wir einen gläsernen Apparat zusammengestellt, der gleichzeitig die Gelegenheit bietet, das Normalvolum zu bestimmen.

Fig. 8 gibt ein schematisches Bild.

Wie aus der Figur hervorgeht, ist bei der Konstruktion darauf geachtet worden, daß das reine Gas sich nirgends mit einem Hahn berühren kann, da alle Abschlüsse Quecksilberabschlüsse sind. Auch Gummischläuche sind zum Durchlaß des Gases nicht verwendet worden, jedoch sind die Quecksilberniveaubirnen *R*, *L* und *V* mittels Gummihochdruckschläuchen an der Apparatur befestigt.

Zwischen *A* und *E* befindet sich das Piezometer.

Wie die Figur angibt, befindet es sich zusammen mit einigen anderen Teilen der Apparatur innerhalb eines Thermostaten. Dieser Thermostat ist so konstruiert worden, daß es möglich ist, das Piezometer mit ihm zu umgeben, nachdem die ganze Apparatur bereits zusammengestellt ist, und ihn später auch wieder fortzunehmen, ohne die Glasaufstellung zu

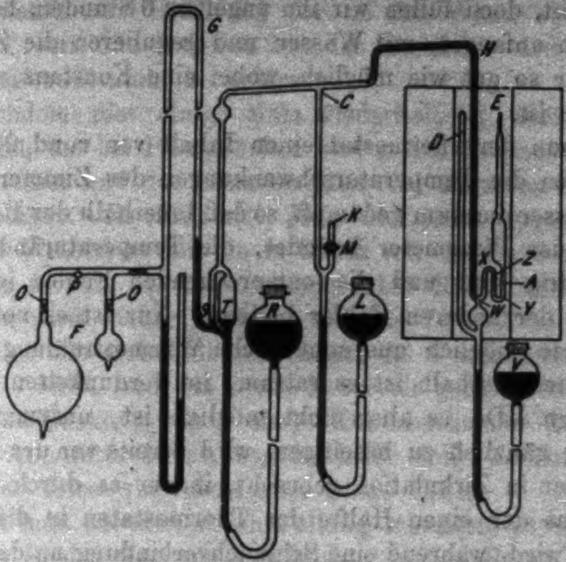


Fig. 8

gefährden. Fig. 9 gibt einen horizontalen Durchschnitt durch den Thermostaten. Wie man sieht, besteht er aus 2 getrennten

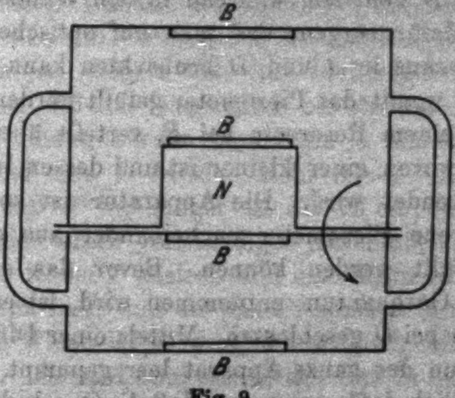


Fig. 9

Teilen, so daß auch wenn die beiden Hälften zusammengestellt sind, die beiden Stücke durch eine Scheidewand getrennt bleiben.

Bei der Bestimmung des Normalvolumens ist es nur nötig, bei einer bestimmten Temperatur und ungefähr einem Atmosphärendruck Volum und Temperatur des Gases genau zu kennen. Einfachheitshalber erwärmen wir nun den Thermostaten nicht, doch füllen wir ihn ungefähr 6 Stunden, bevor die Messungen anfangen, mit Wasser und regulieren die Zimmertemperatur so gut wie möglich, wobei eine Konstanz von $^1/_{10}{}^0$ erreichbar ist.

Da nun der Thermostat einen Inhalt von rund 200 Liter hat, werden die Temperaturschwankungen des Zimmers durch dieses Wasserquantum gedämpft, so daß innerhalb des Raumes *A* wo sich das Piezometer befindet, die Temperaturänderungen ganz niedrig sind und die entsprechenden Fehler jedenfalls unterhalb der anderen Fehler bleiben. Nur ist es notwendig, so gut wie möglich unsymmetrische Wärmestrahlung zu verhindern und deshalb ist es ratsam, im verdunkelten Zimmer zu arbeiten. Da es aber nicht möglich ist, unsymmetrische Strahlung gänzlich zu beseitigen, wird bereits vor der Messung das Wasser in Zirkulation gebracht, indem es durch Pumpen immer aus der einen Hälfte des Thermostaten in die andere gebracht wird, während eine Schlauchverbindung an der Unterseite der beiden Hälften dafür sorgt, daß die Niveaus sich wieder ausgleichen können. Temperaturablesung wird selbstverständlich vorgenommen mittels Thermometern, welche sich in dem Raum *N* befinden, während in den Wänden *B* Spiegelglasscheiben dafür sorgen, daß man auf optischem Wege die Quecksilberniveaus in *A* und *D* beobachten kann.

Das Gas, womit das Piezometer gefüllt werden muß, denkt man sich in einem Reservoir bei *F*, verteilt über mindestens zwei Kolben, wovon einer kleiner ist und dessen Inhalt nur zur Spülung verwendet wird. Die Apparatur ist so konstruiert, daß verschiedene Piezometer nacheinander aus dem gleichen Reservoir gefüllt werden können. Bevor das erstemal dem Reservoir ein Gasquantum entnommen wird, ist es durch einen Glasverschluß bei *O* geschlossen. Mittels einer Diffusionspumpe bei *K* wird nun der ganze Apparat leer gepumpt. Es ist dabei selbstverständlich dafür zu sorgen, daß die Quecksilberoberfläche bei *T* so niedrig steht, daß die Verbindung bei *S* mit dem Vorraum von *T* nicht abgesperrt ist. Wenn das Pumpen aufhört, wird sofort die Quecksilberniveaubirne *L* gehoben, das Quecksilber steigt bis *M* empor und der Hahn *M* wird geschlossen. Dann steht kein Hahn in direktem Kontakt mit dem ausgepumpten Raum. Jetzt bleibt die Apparatur eine Nacht stehen zur Loslösung der an der Wand absorbierten Gase, so weit dies möglich ist, das Restliche wird die Meßergebnisse wohl nicht beeinflussen.

Nachdem dies einige Male wiederholt ist, läßt man die Stahlkugel, die bei *P* aufgehoben war, mit Hilfe eines Magneten herunterfallen und den Glasverschluß des kleineren Reservoirs durchschlagen. Es füllt sich jetzt die ganze Apparatur und auch das Piezometer mit einem Druck von einigen Zentimetern. So lassen wir die Apparatur wieder über Nacht stehen.

Jetzt wird wieder gepumpt und die Birne *R* so hoch gehoben, daß die Quecksilberoberfläche in *G* mindestens 80 cm oberhalb *S* steht, und das große Reservoir geöffnet. Dann läßt man durch Senkung von *R* einige Kubikzentimeter Gas in die restliche Apparatur hinzu, wartet wieder einige Zeit und pumpt aufs neue. Dies wiederholt man einige Male.

Will man zur definitiven Füllung schreiten, so senkt man die Birne *R*, das Gas von *F* füllt den ganzen Raum und also auch das Piezometer. Der Druck bleibt aber unterhalb einer Atmosphäre. Jetzt wird *L* gehoben, bis das Quecksilber bis *C* reicht und durch einen Quetschhahn das Quecksilber am Zurückfließen verhindert. Danach hebt man *R*, *T* arbeitet als Toeplerpumpe und das Gas in *T* wird vom Quecksilber vorwärts getrieben in das Piezometer. Sobald alles Gas herübergebracht ist, hebt man *V* so weit, daß das Quecksilber bis oberhalb der Verzweigungsstelle *W* reicht. Wenn man dann *R* sinken läßt, steigt das Quecksilber aus *V* in das Rohr *W*—*G* und wenn man dafür sorgt, daß *W*—*G* länger ist als 76 cm, bekommt man selbstverständlich einen vollständigen Abschluß. Nach Senken von *R* ist der Raum *T* gasleer und man kann aufs neue etwas Gas aus *F* anpumpen und in das Piezometer hinüberbringen.

Auf diese Weise ist es eventuell möglich, alles Gas aus *F* zu entnehmen. Es wird aber nur so viel Gas in das Piezometer gebracht, daß der Druck ein wenig unterhalb 1 Atmosphäre bleibt. Jetzt hebt man *V* noch mehr, daß Quecksilber steigt, und da das Rohr zwischen *X* und *Y* genügend eng gehalten ist, steigt das Quecksilber, das Gas vor sich austreibend, von *W* über *X* und *Y* bis in das Piezometer.

Wie aus dem ersten Abschnitt bekannt ist, befindet sich bei *A* der kalibrierte Teil des unteren Piezometerrohres. Durch Hebung oder Senkung von *V* kann man den Quecksilbermeniskus auf verschiedene Stellen dieses Rohres einspielen lassen und also das Volumen und durch Vergleich mit dem Meniskus in *D* den entsprechenden Druck des abgeschlossenen Gasquantums bestimmen. Da wir später das Rohr *D* als Barometer verwenden wollen, muß man darauf achten, daß nach dem letzten Pumpen *V* so hoch gehoben wird, daß die Verbindung zwischen *D* und *W* abgesperrt bleibt.

Selbstverständlich muß man Korrektionen anbringen vor der Kapillardepression des Meniskus zwischen *C* und *B*. Wie bereits erwähnt, hat man im voraus den Wert dieser Kapillardepression experimentell festgestellt bei verschiedenen Meniskushöhen. Jetzt ist das Piezometer fertig und muß in den stählernen Mantel, worüber wir im 1. Kapitel geschrieben haben, gebracht werden. Dazu wird erst der zweiteilige Thermostat entfernt und über die Piezometerkapillare eine kleine Stahlbüchse, wovon Fig. 10 eine Abbildung gibt, darübergeschoben. Diese Büchse paßt genau auf eine Verdickung der Kapillare, wie es die Figur angibt. Dann werden 2 Halbringe oberhalb der Büchse angebracht und befestigt (*C*), die in eine Verjüngung des Glaspiezometers passen und es verhindern, aus der Büchse herauszufallen. Mittlerweile ist der stählerne Topf mit Quecksilber gefüllt, und die Mutterschraube (*A*) bereitgestellt. Auf die Büchse ist ein Gewinde (*D*) geschnitten, das in ein entsprechendes Gewinde innerhalb der Mutterschraube (*A*) paßt.

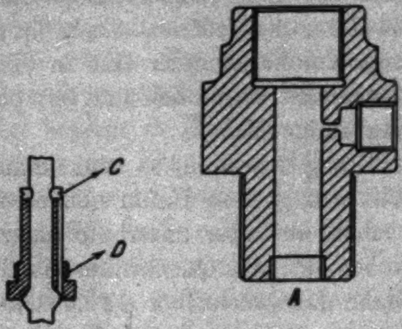


Fig. 10

Wenn alles fertig und bereit steht, wird das Piezometer ungefähr bei *Z* (Fig. 8) abgeschnitten, wobei man sorgt, daß im U-Rohr *Y* sich fortwährend so viel Quecksilber befindet, daß es das Eindringen von Außenluft oder das Entweichen des Gases verhindert. Man schraubt die Büchse in die Mutter und stellt das Piezometer in die Stahlbombe. Das Quecksilber innerhalb der Stahlbombe schließt jetzt ohne jede Gefahr das Gas ab.

Vor dem Abschneiden sorgt man dafür, daß das Quecksilber bei S (Fig. 8) imstande ist, G abzuschließen. G bleibt dann mit reinem Gas gefüllt, und später, bei einer zweiten und dritten Piezometerfüllung, braucht man nur den Röhrenkomplex von T bis zum Piezometer zu pumpen und zu spülen.

Nun wird der stählerne Mantel um die Piezometerkapillare gebracht, oberhalb des Quecksilbers eine Flüssigkeit gegossen (Öl, Glyzerin), der Widerstandsdraht an der isolierten Durchführung angelötet und alles in einen Thermostaten gestellt, und an die Druckwage angeschraubt.

Alles ist fertig zur Messung der Isothermen.

4. Kapitel

Die Isothermen und die Korrektionen

Nach allem, was vorher gesagt worden ist, bleibt über die eigentliche Isothermenbestimmung nur ganz wenig zu sagen übrig.

Die Messung von 10 oder 12 Punkten auf einer Isotherme läßt sich leicht in 7—8 Stunden durchführen, wenn nur einmal die Temperatur des Thermostaten konstant geworden ist.

Vorläufig haben wir unsere Messungen auf das Gebiet zwischen 0 und 100° C beschränkt, wodurch die Temperaturtechnik bedeutend vereinfacht wird.

Der Thermostat, von dem bereits die Rede war, besitzt einen Inhalt von rund 100 Liter und hat eine Doppelwand, die mit Kork angefüllt ist, außerdem ist er mit einem Deckel, der auch mit Kork gefüllt ist, geschlossen.

Als Thermoregulator hat sich ein Toluolregulator gut bewährt, den wir der Zeitschrift für Biologie und Physik, Band 3, entnommen haben. Freilich haben wir die Dimensionen ein wenig geändert, wodurch wir eine Konstanz von $^1/_{500}{}^0$ erreichen konnten.

Von großer Bedeutung ist hierfür die richtige Dimensionierung des Gasdurchgangs. Am besten bewährt sich der Regulator, wenn der größte Gasdurchgang rund 2 mal so groß ist wie das Gasquantum, das eben ausreicht, um die gewünschte Temperatur noch gerade zu erhalten.

Bei 0° C wird der ganze Thermostat mit Eis gefüllt und mittels eines Thermometers die genaue Temperatur im Piezometer bestimmt. Wir können doch nicht behaupten, wie bereits im „Temperaturkapitel" erwähnt, daß, wenn ein Apparat sich in reinem schmelzendem Eis befindet, die Temperatur genau 0° C sei. Hierzu kommt aber noch, daß es außerordentlich schwer ist, das Eis wirklich rein zu erhalten. Andererseits haben wir hier den Vorteil, daß die schweren Stahlwände unserer Apparatur für ein gutes Gleichgewicht innerhalb des Piezometers sorgen.

Ebenso hat es sich für 100° C am besten bewährt, den Thermostaten mit nicht ganz reinem Wasser zu füllen und das Wasser sieden zu lassen. Freilich hat man dann nicht genau 100° C, aber die Differenz läßt sich bestimmen. Andererseits spielen dann die hinderlichen Verzögerungserscheinungen keine Rolle.

Wir müssen hier noch besonders betonen, daß wir keinen Wert darauf gelegt haben, bei den Isothermenmessungen wirklich alle Messungen so genau wie möglich durchzuführen. Man muß hier kritisch vorgehen und sich immer die die Genauigkeit beschränkenden Einflüsse vor Augen halten. So u. a. bei dem Höchstdruck. Hier arbeitet man mit Minimumvolum. Ist dies z. B. rund 250 mm^3, dann ist die erreichte Genauigkeit bei der Volumenmessung noch nicht einmal $^1/_{50000}$, es lohnt sich dann nicht mehr, den Druck mit einer Genauigkeit von $^1/_{500000}$ zu bestimmen.

Andererseits wirkt bei niedrigem Druck die Druckbestimmung beschränkend. Deshalb haben wir auch selbstverständlich nie versucht, die Temperatur mit einer Genauigkeit von $^1/_{4000}{}^0$ zu messen, wenn dies auch möglich wäre, $^1/_{200}{}^0$ ist übergenug.

Wendet man sich nun zur Messung einer Isotherme, dann geht man folgenderweise zur Bestimmung eines Punktes vor.

Man legt zunächst mittels eines einfachen Federmanometers den ungefähren Druck fest, wobei man das Gas zusammenpressen muß, um den erwünschten Platinkontakt im Piezometer zu erreichen, und berechnet aus diesem Resultate die entsprechende nötige Belastung der Druckwage. Jetzt schaltet man die Druckwage an die Preßleitung und wartet einige Zeit, damit sich die adiabatische erzeugte Wärme aus dem Piezometer zum Thermostaten ausgleichen kann. Bei Änderungen der Temperatur ändert sich selbstverständlich der nötige Druck und man regelt die Belastung der Druckwage entsprechend nach. Nach rund $^1/_2$ Stunde ist das Temperaturgleichgewicht eingetreten. Nun bestimmt man:

1. die benötigte Belastung der Druckwage,
2. die Höhe des Kolbens,
3. die Temperatur der Druckwage,
4. die genaue Temperatur des Thermostaten,
5. den Barometerstand.

Diese Messungen wiederholt man für alle Punkte in der Piezometerkapillare.

Die Korrektionen

Die Korrektionen, die in Betracht gezogen werden müssen, sind die folgenden:

1. Der funktionelle Durchmesser des Kolbens muß korrigiert werden, da wie angegeben[1]) dieser Durchmesser eine Funktion der Temperatur und Höhe ist. Man findet a. a. O., wie diese Korrektion anzubringen ist.

2. Die Kapillardepression im Piezometer. Diese messen wir aber nicht gesondert. Es ist einfacher, ihren Einfluß gleichzeitig zu bestimmen

3. mit dem Einfluß des Höhenunterschieds zwischen den beiden Quecksilberoberflächen (im Glas- und stählernen Piezometer) und

4. dem Höhenunterschied zwischen Druckwage und Piezometer. An der Hand der Fig. 11 läßt sich dies einfach diskutieren.

Die Druckwage mißt den Druck in Öl bei Punkt A, nennen wir diesen p.

Nennen wir den zu bestimmenden Druck im Piezometer P, die Dichte des Öls d und des Quecksilbers D, die Kapillardepression K, dann ist:

$$p = P + K + (H_1 + H_2) \cdot D - H_2 d,$$

worin H_1, H_2 und K noch unbekannte Größen sind.

---

[1]) A. Michels, Ann. d. Phys. 72. S. 285. 1923; Mitt. d. v. d. Waals-Fonds, Nr. 12.

Nachdem wir die Isothermen bestimmt haben, entfernen wir den stählernen Schutzmantel und öffnen das Glaspiezometer an der Oberseite, bis das Gas fortströmt. Nun verstopfen wir die Löcher, die das Öl der Stahlbombe zu dem stählernen Schutzmantel durchlassen und befestigen den Röhrenkomplex *E—F* an der Preßpumpe. Das U-Rohr *E* ist halbwegs mit Quecksilber, die anderen Röhren mit Öl gefüllt. Pressen wir

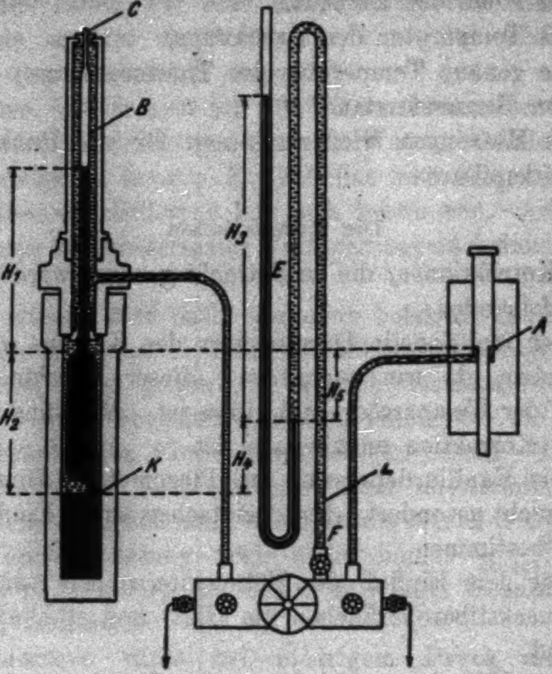


Fig. 11

jetzt wieder bis zum Platinkontakt, dann dürfen wir den Druck bei *L* dem Drucke bei *K* gleichsetzen, also

$$1\ \text{Atm.} + H_3 D + H_4 d = 1\ \text{Atm.} + K + (H_1 + H_2) D$$

$$K + (H_1 + H_2) D = H_3 D + H_4 d .$$

Also

$$p = P + H_3 D - (H_2 + H_4) d$$

$$p = P + H_3 D - H_5 d .$$

H_3 und H_5 lassen sich mit einem Kathetometer bestimmen.

Es bleiben jetzt noch einige kleine Korrektionen:

1. wegen der Kompression von Öl und Quecksilber,

2. wegen der thermischen Ausdehnung von Öl und Quecksilber, für Öl nur, insoweit dies sich innerhalb des Thermostaten befindet.

Diese Korrektionen sind aber sehr klein und lassen sich, da sie wegen ihrer Kleinheit nur überschlagsmäßig zu bestimmen sind, ganz leicht in die Berechnung eintragen. Sie werden einfach berechnet aus den für Quecksilber bekannten Daten und für Öl aus separat gemachten Bestimmungen der Ausdehnungs- und Kompressibilitätskoeffizienten.

Es lohnt sich deshalb auch nicht näher darauf einzugehen. Nur wollen wir noch erwähnen, daß man darauf bedacht sein muß, daß wegen der Kompression und der thermischen Ausdehnung des Quecksilbers nicht nur die Dichte des Quecksilbers selber sich ändert, sondern auch das Niveau K einen anderen Stand einnimmt.

Schließlich muß man daran denken, daß sich auch das Stahlpiezometer ausdehnt, wodurch der Meniskus des Quecksilbers sich ein wenig senkt. Auch hier ist eine rohe Überschlagsberechnung ausreichend.

Alle diese Korrektionen zusammen geben nur eine Änderung von der Größenordnung 10^{-4} des gemessenen Druckes.

Bei der Berechnung des wirklichen Druckes darf man nicht vergessen, auch den Atmosphärendruck, der auf den äußeren Durchmesser der Druckwage wirkt, mit in Rechnung zu beziehen.

5. Kapitel

Neonisothermen zwischen 0—100° C und 20—500 Atmosphären

Hierunter folgen 5 Isothermen des Neons. Die Einheiten, worauf die Zahlen sich beziehen, sind für Dichte und Volumen die sogenannten *Amagateinheiten*, wobei man das Normalvolum bei 1 Atm. Druck und bei 0° C als Einheit annimmt.

Die Drucke sind angegeben in internationalen Atmosphären.¹)

Da über die Konstante der Schwerkraft in Amsterdam keine genauen Daten vorliegen, haben wir für g den Wert angenommen, der durch die Formel von Helmert²) gegeben

---

1) $1{,}013250 \cdot 10^6$ dyn/cm². Vgl. Int. Crit. Tables 1. S. 181. 1926.

2) F. R. Helmert, Enc. d. Math. Wiss. 6. 1 B. H. 2. S. 95. 1910.

Tabelle 1

0° C			+ 24,47° C			+ 50,40° C		
p	d_A	$p v_A$	p	d_A	$p v_A$	p	d_A	$p v_A$
32,346	31,883	1,0147	35,267	31,864	1,1068	38,323^5	31,845	1,2034^5
65,861	63,871	1,0313	71,855	63,835	1,1256	78,126^5	63,796	1,2246
96,739	92,366	1,0475	105,59	92,314	1,1439	114,87	92,258	1,2451
143,96	134,27	1,0724	157,26	134,19	1,1719	171,13	134,11	1,2760
186,80	170,54	1,0955	204,18	170,44	1,1979	222,30	170,34	1,3050
226,51	202,79	1,1171	247,72	202,68	1,2222	269,78	202,57	1,3318
267,55	234,72	1,1400	292,74	234,60	1,2478^5	318,89	234,47	1,3601
310,50	266,74	1,1642	339,87	266,60	1,2748^5	370,36	266,45	1,3900
356,24	299,29	1,1904	390,11	299,14	1,3041	425,19	298,98	1,4221^5

Tabelle 1 (Fortsetzung)

+ 72,83° C			+ 100,83° C		
p	d_A	$p v_A$	p	d_A	$p v_A$
40,027	31,827	1,2881	44,298	31,806^5	1,3927
83,615	63,761	1,3114	90,387	63,720	1,4185
122,964	92,209	1,3335	132,95	92,150	1,4427^5
183,27^5	134,04	1,3673	198,24	133,96	1,4799
238,15^5	170,26	1,3988	257,67	170,15	1,5144
289,09	202,46	1,4279	312,88	202,34	1,5463
341,88	234,35	1,4589	370,10	234,21	1,5802
397,15	266,32	1,4918	430,01	266,16	1,6156
456,07	298,83	1,5262	493,90	298,66	1,6537

Tabelle 2

t	$B_A \cdot 10^3$
0	+ 0,461
+ 24,47	,538
+ 50,40	,594
+ 72,83	,670
+ 100,83	,748

ist, worauf wir dieselbe Korrektion verwendet haben, die für Leiden nötig war.[1] Wir haben sie für Amsterdam so gestellt:

$$g = 981{,}274 + 0{,}19 = 981{,}293\,.$$

Die Genauigkeit dieser Isothermen darf man nicht höher einschätzen als 1 zu 2000. Wohl ist es möglich, mit der Methode der kleinsten Quadrate durch jede Isotherme eine Kurve zu legen, die sich besser als 1 zu 5000 bei den Punkten anschließt, doch meinen wir, daß wir die höheren Virialkoeffizienten, die zu den höheren Potenzen in der Reihenentwicklung nach H. Kamerlingh Onnes[2])

$$p v_A = A_A + B_A d_A + C_A d_A^2 + \text{usw.}$$

gehören, nicht mitteilen müssen.

---

1) Vgl. Landolt-Börnstein.

2) H. Kamerlingh Onnes, Comm. Leiden Nr. 71.

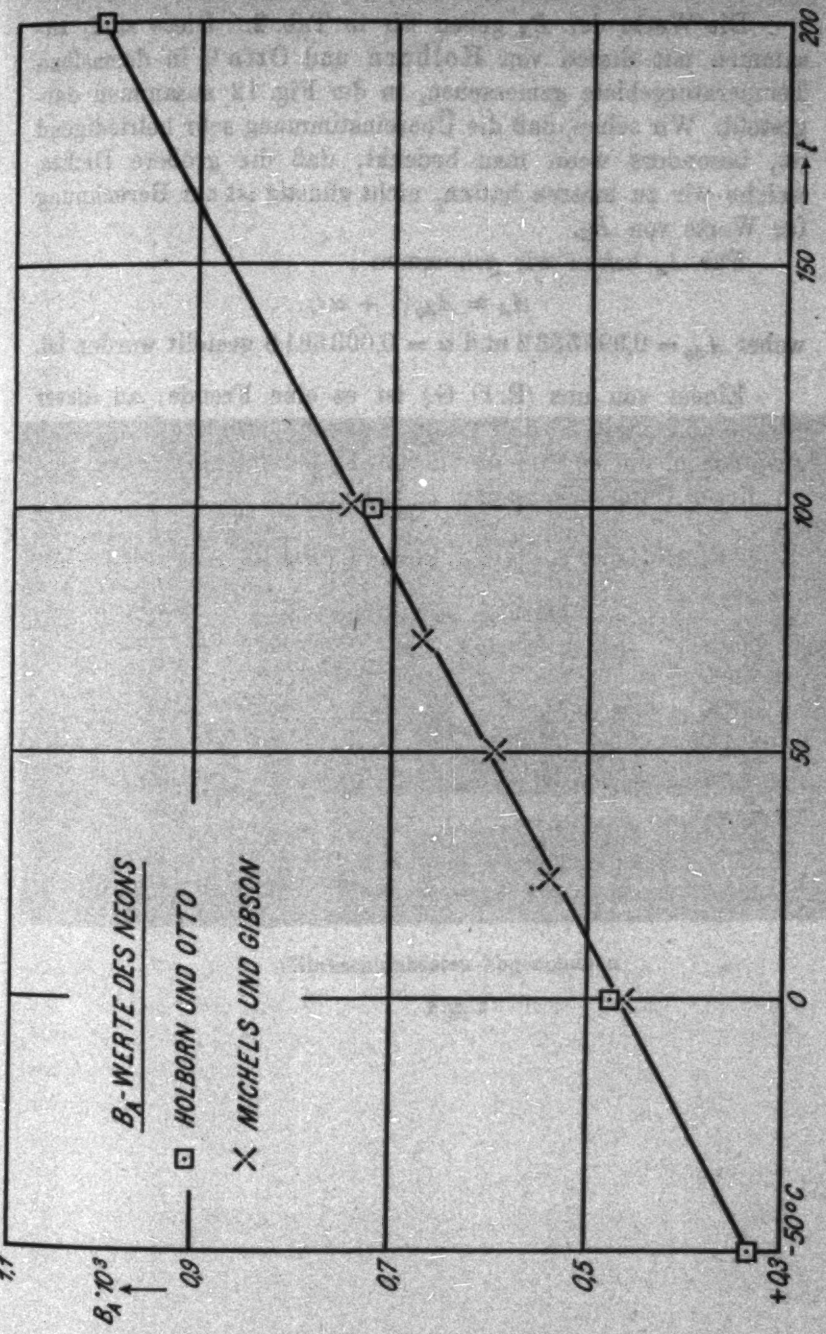

B_A-WERTE DES NEONS
HOLBORN UND OTTO
MICHELS UND GIBSON
$B_A \cdot 10^3$
1,1
0,9
0,7
0,5
+0,3
-50°C
0
50
100
150
200
t

Fig. 12

Die Werte der B_A geben wir in Tab. 2. Diese sind, zusammen mit diesen von **Holborn** und **Otto**[1]) in demselben Temperaturgebiete gemessenen, in der Fig. 12 zusammen dargestellt. Wir sehen, daß die Übereinstimmung sehr befriedigend ist, besonders wenn man bedenkt, daß die größere Dichte, welche wir zu messen hatten, nicht günstig ist zur Berechnung für Werte von B_A.

Für A_A haben wir genommen

$$A_A = A_{A_0}(1 + \alpha t),$$

wobei $A_{A_0} = 0{,}9995332$ und $\alpha = 0{,}0036618$ gestellt worden ist.

Einem von uns (R. O. G.) ist es eine Freude, an dieser Stelle der „Salters' Company, London" seinen Dank auszusprechen, die es ihm durch ein „Fellowship" ermöglicht hat, an dieser Untersuchung mit zu arbeiten.

---

[1]) L. **Holborn** u. J. **Otto**, Ztschr. f. Phys. **33**. S. 1. 1925.

(Eingegangen 12. Mai 1928)

Zinkschutzkasten abgenommen

Fig. 2

J. Pfaffenberger

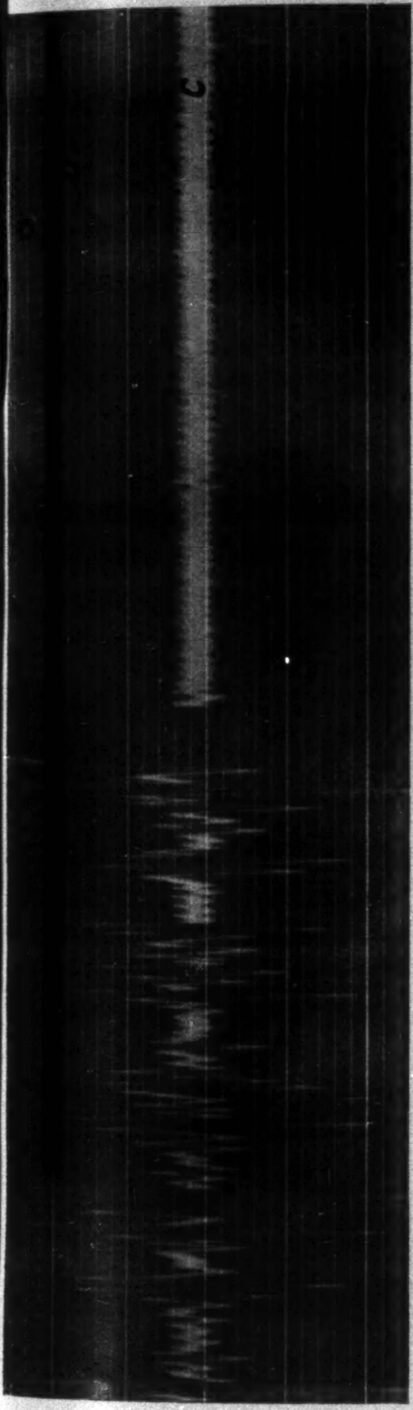


Fig. 7. Effekteinsatz bei Nickel

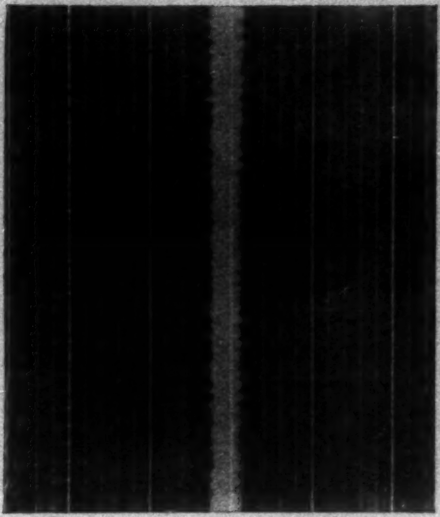


Fig. 8b. Störungskurve

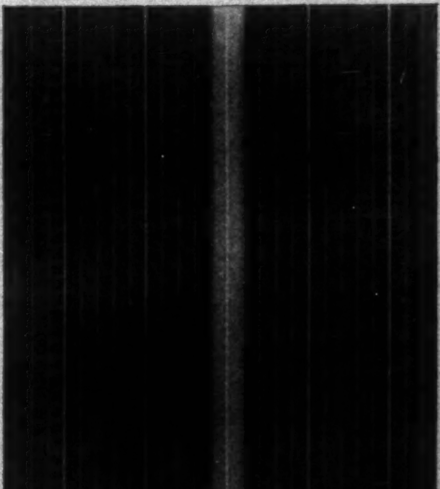


Fig. 8a. Faden in Ruhe

J. Pfaffenberger

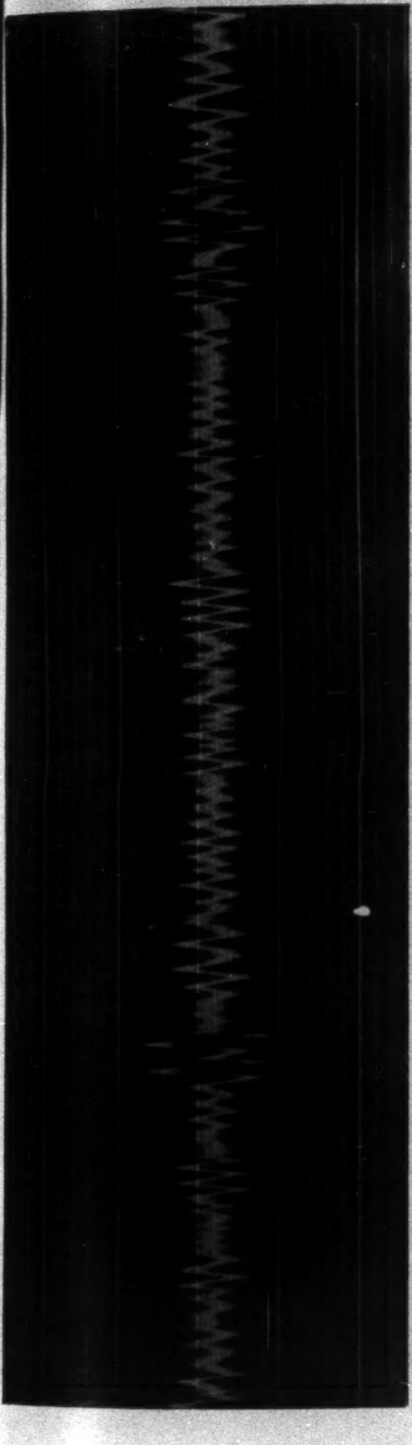


Fig. 14a. Effekte bei zwei gegeneinander geschalteten Induktionsspulen

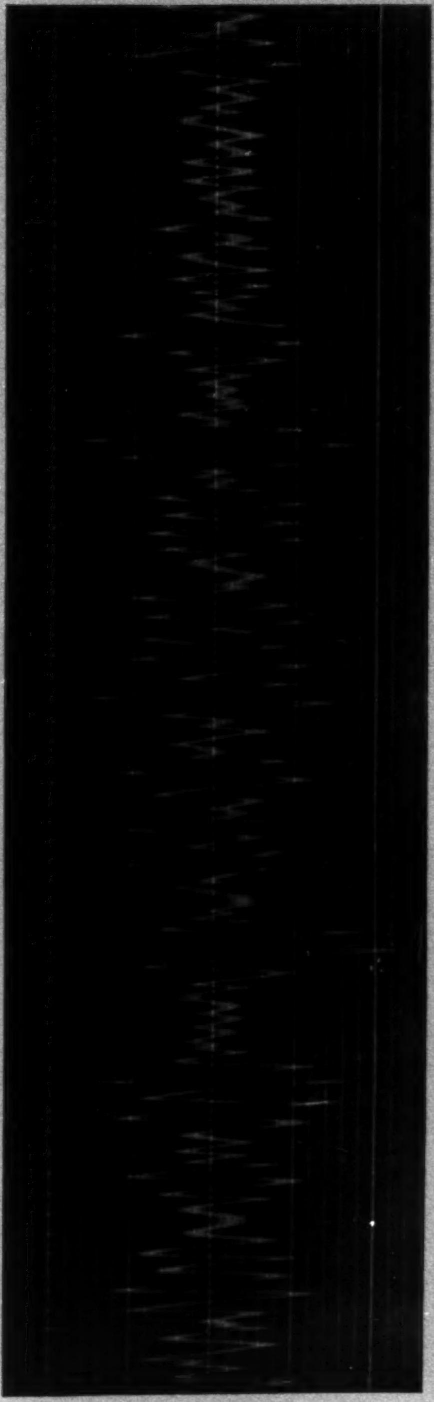


Fig. 14b. Effekte bei zwei hintereinander geschalteten Induktionsspulen

J. Pfaffenberger

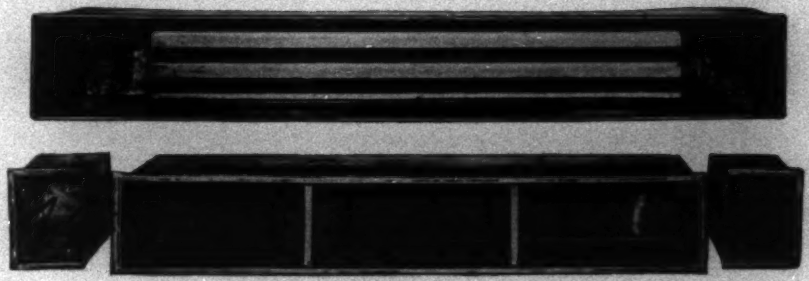


Fig. 9

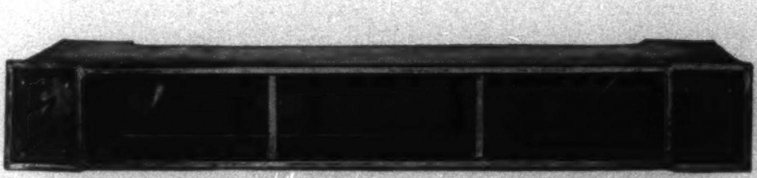


Fig. 10

H. v. Steinwehr u. A. Schulze

1928 № 23

ANNALEN DER PHYSIK

VIERTE FOLGE. BAND 87

---

1. *Über den Gaseinfluß auf die elektrische Doppelschicht wäßriger Lösungen;*

von Alfons Bühl

(Aus dem Radiologischen Institut der Universität Heidelberg)

I. Der Sitz der Doppelschicht nach Lenard

1. Die Kenntnis über den Bau der Doppelschichten an der Oberfläche von Flüssigkeiten hat bekanntlich seit 1910 durch Hrn. **Lenard** eine wesentliche Erweiterung erfahren, indem man auf Grund der an der Wasserfallwirkung und an verwandten Erscheinungen (Sprudeln, Zerstäuben) gewonnenen Erfahrung annehmen muß, daß die Doppelschicht ganz in der Flüssigkeit liegt, während man vorher glaubte, die eine Belegung befinde sich in dem angrenzenden Gas.[1]

Hr. **Lenard** entnimmt diesen Schluß folgenden Erfahrungstatsachen:

Die Oberflächenspannung des Wassers gegen ihren eigenen Dampf ist nicht merklich verschieden von derjenigen gegen Luft (**Lenard** 1886 und 1907).[2] Die Beobachtung erfolgte nach der **Eötvös**schen Reflexionsmethode. In einer durch stundenlanges Auskochen des Wassers luftfrei gemachten und dann abgeschmolzenen Glaskugel wurde die Oberflächenspannung des Wassers bestimmt und dann langsam Luft zugelassen. Dabei veränderten sich die Lichtmarken nicht im mindesten. Die Meßgenauigkeit betrug 5 v. T. Die Bildung einer elektrischen Doppelschicht durch das Hinzukommen der Luft müßte nach der von **Helmholtz** gefundenen Beziehung eine Abnahme der Oberflächenspannung ergeben, die sich folgendermaßen bestimmt:

---

[1] P. **Lenard**, Sitzber. d. Heidelberger Akad. A. S. 6. 1910. — Besonders: „Probleme komplexer Moleküle", Heidelberg 1914, bei Winter.

[2] P. **Lenard**, a. a. O. S. 6, 7. 1910; a. a. O. 1914, II. S. 24.

Es sei $\Delta\alpha$ die Oberflächenspannungsänderung in Erg/cm², d der Abstand der angelagerten Luftmolekülschicht von der obersten Wassermolekülschicht (etwa $4 \cdot 10^{-8}$ cm), D die Dielektrizitätskonstante und V die Potentialdifferenz in der Doppelschicht, so ist

$$\Delta\alpha = \frac{D}{8\pi d} V^2.$$

Setzt man $D = 1$, so würde die Unveränderlichkeit der Oberflächenspannung innerhalb der angegebenen Grenzen zeigen, daß eine möglicherweise vorhandene Doppelschicht Gaswasser eine kleinere Potentialdifferenz haben müßte als 0,18 Volt. Für $D = 80$ ergäbe sich die obere Grenze zu 0,02 Volt.[1])

Wie Hr. **Lenard** selbst feststellt, beweist also die Unveränderlichkeit der Oberflächenspannung innerhalb der Meßgenauigkeit noch nicht das Fehlen einer entsprechenden Doppelschicht.[2]) Zur Klärung der Wasserfallwirkung genügen auch viel kleinere Potentialdifferenzen.

2. Einen zweiten Anhaltspunkt für das Fehlen einer beträchtlichen Potentialdifferenz zwischen Gas und Wasser sieht

---

[1]) Es sei betont, daß gerade in dem für die Grenzschicht und ebenso für molekulare Abstände unbekannten Wert der DK. eine Hauptschwierigkeit jeder quantitativen Angabe liegt. Die gute Übereinstimmung bei der elektrolytischen Leitung zwischen beobachteter Konzentrationsabhängigkeit und nach dem **Coulomb**schen Gesetz berechneter gegenseitiger Ionenwirkung unter Zugrundelegung der „makroskopischen" DK. = 80 scheint sehr dafür zu sprechen, daß im Innern der Flüssigkeit auch auf molekulare Abstände der gewöhnliche Wert der DK. des Wassers gilt. Da die elektrische Doppelschicht nach dem Ergebnis der Wasserfallwirkung bis zu 40 Moleküldurchmessern ins Innere reicht, wird man ebenfalls den Wert 80 für die Rechnung anwenden dürfen. In unmittelbarer Nähe der Oberfläche dürfte das aber wohl kaum der Wirklichkeit entsprechen, da dort erhebliche Dichteänderungen auftreten. Über den Unterschied im Radius der gewöhnlichen Wirkungssphäre der Molekularkräfte und wasserfallelektrisch wirksamer Wirkungssphäre vgl. den III. Teil der vorliegenden Arbeit.

Für eine Doppelschicht Luft–Wasser wird ebenfalls ein Zwischenwert der DK. gelten, den man versuchsweise wohl höchstens gleich der Hälfte beim Wasser, also gleich 40 setzen kann, da für verflüssigte Luft (bei 1 Atm. Dampfdruck) die DK. nur 1,43 beträgt, und die angelagerte Gasschicht in bezug auf Molekularabstand der letzten ähnlich sein würde.

[2]) Über andere Ergebnisse in bezug auf den Einfluß der Luft auf die Oberflächenspannung vgl. (21).

Hr. **Lenard** in der Tatsache, daß keine Reibungselektrizität zwischen Wasserstrahlen und Luft auftritt. Zu sicheren Schlüssen reicht auch dies nicht aus, da die Luft (wenigstens bei Atmosphärendruck) an der Wasseroberfläche nicht merklich gleitet, und eine Trennung der etwa vorhandenen Ladungen nicht unbedingt erfolgen muß.

3. Viel wichtiger ist dagegen die Erkenntnis, daß das schnelle Verschwinden von Flüssigkeitsoberfläche, wie etwa beim Auffallen von Wassertropfen auf Wasser, oder beim Zusammenfließen von Tropfen, elektrisch gänzlich unwirksam ist. Mit großer Genauigkeit und Störungsfreiheit war das am Abtropfvorgang selbst zu beobachten. Dort verkleinert sich nach erfolgtem Abfallen des Tropfens die freie Oberfläche am Ausflußrohr schnell, ohne daß wesentliche elektrische Wirkung festzustellen wäre.

Ebenso unwirksam ist das Zerteilen des Wassers in größere Tropfen, wie es z. B. auftritt, wenn ein Wasserstrahl auf eine nicht benetzbare Fläche auffällt und ohne viel Spritzwirkung in einzelne Tropfen zerfährt.

Andererseits ist das heftige Auftreffen von Wasserstrahlen auf ein Hindernis, das starkes Zerspritzen verursacht, und besonders das Zerstäuben im gewöhnlichen Zerstäuber außerordentlich wirksam. Der grobe Tröpfchenregen wird ebenso wie der Wasservorrat positiv, die Luft dagegen negativ elektrisch.

Diese Erkenntnis, daß es für die Wirksamkeit auf die Abtrennung feinster Tröpfchen ankommt, führte Hrn. **Lenard** zur Vermutung, daß die negative Ladung der Luft durch schwebende, unsichtbar kleine Wasserteilchen, die aus der äußersten Wasseroberfläche abgerissen seien, bedingt sei. Dazu sind große tangentiale Kräfte an der Flüssigkeitsoberfläche notwendig, die bei dem gewöhnlichen, durch Trägheit oder Schwere auftretenden Tropfenzerfall nicht vorliegen. Insbesondere wird die mit sehr großer Geschwindigkeit dicht über die Wasseroberfläche strömende Luft solche tangentialen Kräfte ausüben. Auch der Effekt beim Auffallen von Tropfen war so zu deuten, indem die Luft an der Unterseite des sich abplattenden Tropfens seitlich schnell entweichen muß und dabei tangential wirkt. Der Sprudeleffekt erfolgt ebenso als Wirkung der aus den platzenden Blasen ausströmenden Luft.

4. Für diese Annahme kleinster, aus der Wasseroberfläche herausgerissener, negativ geladener Wasserteilchen als Grundvorgang der Wasserfallwirkung, die, wie wir sahen, lediglich aus den beobachteten Bedingungen für das Zustandekommen bester Wirkung gefolgert wurde, bilden die beiden zuerst genannten Tatsachen, Konstanz der Oberflächenspannung und Fehlen von Reibungselektrizität eine gewisse Stütze.

Volle Klarheit, man darf wohl sagen die eigentliche Sicherstellung des neuen Gedankens, brachten indessen erst die näheren Untersuchungen der „Luftladung“. Die Träger der in die Luft entweichenden (bei reinem Wasser) negativen Ladung erwiesen sich als Molekülkomplexe bis zu $40 \cdot 18^{-8}$ cm Radius, also wesentlich größer als die gewöhnlichen Elektrizitätsträger in Gasen, selbst in feuchten Gasen. Nur die Annahme, daß die Träger eben Wasserteilchen sind, macht ihre Größe erklärlich. Neuere Untersuchungen der Trägergrößen beim Wasserfalleffekt an Kochsalzlösungen zeigen das mit größter Sicherheit.[1]) Es soll hier indessen nicht auf weitere Einzelheiten dieser Ergebnisse eingegangen werden. Im III. Teil der vorliegenden Arbeit wird auf die Beschaffenheit der Oberflächenschicht im einzelnen noch zurückzukommen sein.

Bemerkenswert ist weiterhin, daß die Wasserfallwirkung mit zunehmender innerer Reibung der Flüssigkeit abnimmt, was durch die erschwerte Abtrennbarkeit der Flüssigkeitströpfchen erklärlich ist, während die Abtrennbarkeit einer Gasschicht sogar erleichtert sein könnte. Die Erfahrung spricht also auch hier zugunsten der neuen Auffassung.

5. Wenn nach allem bisher Gesagten die Doppelschicht als ganz in der Flüssigkeit liegend erkannt worden ist, so mußte die Frage nach einem Einfluß verschiedener Gase auf die Wasserfallwirkung von besonderer Bedeutung sein. Hr. Lenard hat selbst in dieser Richtung einige Versuche ausgeführt, indem er den Wasserstrahl in verschiedenen Gasen auf benetztes Platinblech fallen ließ und die Wirkungen verglich (Tab. 1).

---

1) Vgl. besonders W. Busse, Ann. d. Phys. 76. S. 493. 1925.

Tabelle 1[1]

Gas	H_2	CH_4	N_2	CO	Luft	O_2
Wasserfallwirkung	0,65	0,85	1,00	1,02	1,00	1,10
Dichte	0,07	0,56	0,97	0,97	1,00	1,11
DK.−1	0,47	1,68	1,00	1,21	1,00	0,95

Die Wirkung steigt mit zunehmender Dichte ein wenig an, wie zu erwarten, da die dichteren Gase die Flüssigkeitsoberfläche mechanisch besser zerreißen können. Die elektrochemische Natur der Gase spielt hingegen keine Rolle, auch nicht die Dielektrizitätskonstante. Diese letzte Feststellung ist besonders wichtig, da, wie Hr. Lenard ausführlich unter Zuhilfenahme des Ladungsgesetzes von Coehn zeigt, für den Fall einer Doppelschicht Gas–Wasser die Wirkung proportional $D-1$ (DK. des Gases) sein müßte, was durchaus nicht zutrifft. Bei ganz in der Flüssigkeit gelegener Doppelschicht müßte die Wirkung proportional $D_{\text{Gas}}-D_{\text{Fl.}}$ sein, also, da die DK. des Wassers sehr groß ist, kein wesentlicher Einfluß des Gases stattfinden. Hr. Lenard sieht wohl mit Recht gerade in der Übereinstimmung des letzten Schlusses mit der Erfahrung einen besonderen Nachweis für die Richtigkeit seiner Vorstellungen über den Sitz der Doppelschicht.

6. So wohlbegründet die Kenntnis über den Bau der Flüssigkeitsoberfläche nach dem Vorstehenden ist, so wenig erscheint die Frage nach einem etwa vorhandenen — wenn auch nur kleinen — Einfluß des Gases auf die elektrischen Vorgänge an der Oberfläche geklärt, und eine erneute Untersuchung dürfte nicht überflüssig sein. Wertvoll konnten jetzt indessen nur solche Versuche sein, bei denen störende Nebenumstände, wie der Einfluß der Gasdichte auf den Zerreißvorgang, möglichst vermieden waren. Das bot bei allen bisher für die Untersuchung der elektrischen Doppelschicht herangezogenen experimentellen Methoden die Hauptschwierigkeit. Denn alle diese Methoden (fallender Strahl, Zerstäuber, Sprudeln) beruhen eben auf einer solchen Zerreißung der Oberfläche durch das zu untersuchende Gas.

---

[1] Aus P. Lenard, Probl. Komp. Mol. II. S. 36. 1914

Inzwischen ist es nun gelungen, die Potentialdifferenz der Doppelschicht zu messen[1]), ohne daß dabei eine Zerstörung der Oberfläche notwendig ist, wenigstens keine solche, die einen schädlichen Einfluß auf das Meßergebnis hätte. Man mißt die Potentialdifferenz im statischen Zustand.

Diese Messung der Potentialdifferenz der Doppelschicht ist auch das erste unmittelbare experimentelle Anzeichen dafür, daß ein bestimmtes elektrisches Moment schon an einer ruhenden Flüssigkeitsoberfläche vorhanden ist, daß also nicht erst der Abreißvorgang selbst elektrische Verschiebungen verursacht.

Die Messung der Potentialdifferenz in der Doppelschicht bietet also ein Mittel, die Frage nach einem etwa vorhandenen Gaseinfluß ohne störende Fehlerquellen zu untersuchen. Das ist der Zweck der vorliegenden Arbeit.

II. Experimenteller Teil

7. *Die Meßmethode* zur Messung der Potentialdifferenz in der Doppelschicht ist in der genannten Arbeit eingehend beschrieben. Sie beruht darauf, daß ein aus einem isoliert aufgestellten Gefäß ausfließender, in Tropfen sich auflösender Strahl durch Influenz das Potential annimmt, das an der Abtropfstelle im Raume herrscht. Und zwar nimmt die *Oberfläche* des Tropfenstrahls das Raumpotential an, das Innere der Strahlflüssigkeit hat ein um den Potentialsprung der Oberflächenschicht davon abweichendes Potential. Die Abtropfstelle ist von einem Hohlraum umgeben, an dessen Innenwand eine zweite Flüssigkeit herabrieselt. Der Hohlraum hat dann in seinem Innern das Potential der Oberfläche der Rieselflüssigkeit. Es gleichen sich also durch die Tropfsondenwirkung die beiden Oberflächenpotentiale, das des Strahles und das der Wandflüssigkeit aus. Verbindet man die beiden Flüssigkeiten durch geeignete Zwischenlösungen mit Kalomelelektroden, so kann man die Gesamtspannung einer solchen Kette messen.

Die für den vorliegenden Zweck benutzte Kette hatte folgende Gestalt:

---

1) A. Bühl, Ann. Phys. 84. S 211. 1927.

Kalomelelektrode | Lösung 1 | Luft | Lösung 2 | Lösung 1 | Kalomelelektrode
I II III IV V

Da sich die Potentialsprünge I und V aufheben, und das Diffusionspotential IV mit genügender Genauigkeit berechenbar ist, bekommt man schließlich die Summe von II und III, mit einer Genauigkeit von 0,1 Millivolt. Allerdings ist zur Erreichung einer solchen Genauigkeit sorgfältige Vermeidung der leicht beträchtlich werdenden Fehlerquellen notwendig. Durch besondere Wahl der Konzentrationen der Lösungen 1 und 2 war es auch möglich, die Einzelwerte von II und III mit einer Fehlergrenze von 0,5 Millivolt zu bestimmen.

Die zu untersuchenden Oberflächen sind hinreichend alt und mit großer Annäherung bereits im Gleichgewichtszustand. Man kann das Alter bei der rieselnden Flüssigkeit auf 0,3 Sek., bei der Tropfsonde auf etwa 0,001—0,01 Sek. schätzen (vgl. 19). Ein Vertauschen der Lösungen 1 und 2 hat keinen Einfluß auf das Potential II + III, es ändert sich also das Potential nicht mehr merklich, wenn die Oberfläche statt einige Tausendstel einige Zehntel Sekunden alt ist.

Da die Potentialdifferenz der Doppelschicht bei reinem Wasser und sehr verdünnten Salzlösungen etwa 5,5 Millivolt beträgt, nach obigem aber Änderungen von 0,1 Millivolt mit großer Sicherheit feststellbar sind, so müssen also auch relativ kleine, etwa vorhandene Änderungen durch Variation des Gases merklich werden. Dabei tritt keine Störung durch Veränderung der mechanischen Bedingungen, wie beim Wasserfalleffekt, ein, der Gaseinfluß muß sich also in reiner Form zeigen.

8. Eine wesentliche Voraussetzung für die Anwendung der Methode zur Untersuchung eines Gaseinflusses auf die Doppelschicht ist die Kenntnis der Wirkung der von der Flüssigkeit absorbierten Gase auf die in der übrigen Kette vorhandenen Diffusionspotentiale. Da diese von den Beweglichkeiten der in der Lösung vorhandenen Ionen gemäß der Nernst-Planckschen Beziehungen[1]) abhängen, und somit mit der Leitfähigkeit der Elektrolyte verknüpft sind, so ist bei

---

[1]) Vgl. dazu A. Bühl, a. a. O.

den Gaslösungen zu untersuchen, ob sie eine andere Leitfähigkeit haben als entgaste Flüssigkeiten.

Soweit mir bekannt, liegen besondere Untersuchungen darüber nicht vor, abgesehen von solchen Gasen, die mit Wasser in auffälliger Weise dissoziierende Verbindungen eingehen, wie CO_2 und NH_3 oder die Halogene. Kohlrausch hat der Leitfähigkeit des Wassers drei eingehende Untersuchungen gewidmet, die in schrittweiser Verbesserung der Reinheit bestanden, hat aber offenbar nur dem Kohlendioxyd und dem Ammoniak besondere Aufmerksamkeit zugewandt. Er fand[1]), daß Wasser, das unter Zurückhaltung dieser Gase in größter Reinheit mehrfach destilliert war, im Laufe der Zeit beim Stehen an der Luft seine Leitfähigkeit ein wenig erhöhte, und zwar in dem gegebenen Falle in 200 Stunden von $0{,}82 \cdot 10^{-6}$ auf $14 \cdot 10^{-6}$. Er vermutet CO_2 und NH_3 als Hauptursachen.

Nach einem Einfluß von Stickstoff, Sauerstoff und Wasserstoff scheint indessen nie gesucht worden zu sein. Es wurden deshalb einige Versuche in dieser Richtung selbst unternommen.

Als Untersuchungsgefäß diente ein kleines Leitfähigkeitsgefäß nach Kohlrausch mit Platinelektroden, das etwa 20 cm^3 faßte und eine Widerstandskapazität von $0{,}093\ cm^{-1}$ besaß. Es war durch jahrelangen Gebrauch gut ausgelaugt, so daß eingefülltes reines Wasser innerhalb einer Stunde seine Leitfähigkeit um weniger als $^1/_{25000}$ änderte. Das Gefäß konnte nach Entfernung des Thermometers durch einen Schliff mit einer Kapselpumpe verbunden werden. Man pumpte während einer halben Stunde die absorbierten Gase ab, wobei die Sauggeschwindigkeit so eingestellt war, daß die Abkühlung durch das Sieden der Flüssigkeit in mäßigen Grenzen blieb, und die Temperatur nur einige Grad unter die Zimmertemperatur sank, damit die Gasabgabe nicht allzusehr behindert wurde. Ein Austreiben der Gase durch Erwärmen war deshalb unbrauchbar, weil bei erhöhter Temperatur die Gefäßwände bedeutende Mengen von leitenden Stoffen hergeben, und so das Ergebnis gefälscht haben könnten. Nach beendetem Pumpen wurde die Pumpe durch einen Hahn abgetrennt, so daß die Flüssigkeit

---

1) F. Kohlrausch, Gesammelte Abhandlungen II. S. 158.

nur mit ihrem eigenen Dampf in Berührung blieb und sich mit ihm ins Gleichgewicht setzte. Erst wenn die Zimmertemperatur nahezu wieder erreicht war, wurde schnell Luft zugelassen, um das zu dem Gefäß gehörige Thermometer nach Entfernung des Schliffes aufsetzen zu können. Die Luftzufuhr erfolgte jedoch so, daß die Oberfläche der Flüssigkeit nicht in Bewegung kam, um die Berührungsfläche auf ein Minimum zu beschränken. Nachdem die Temperatur auf 0,02° mit der ursprünglichen übereinstimmte, wurde die Leitfähigkeit bestimmt.

Es zeigte sich weder bei reinstem Wasser (Leitvermögen $0{,}8 \cdot 10^{-6}$), noch bei verdünnten Salzlösungen (KCl, NaCl, LiCl von 0,0001—0,1-normal) ein merklicher Unterschied der Leitfähigkeit zwischen gewöhnlich bereiteten und entgastem Zustand. Ebensowenig, wenn die Lösungen und das reine Wasser durch längeres Durchperlenlassen von reinem N_2, O_2 oder H_2 mit diesen Gasen gesättigt waren.

Es kommt also den gelösten Gasen weder eine Eigenleitfähigkeit zu, d. h. sie sind nicht in elektrisch geladene Ionen zerfallen, noch beeinflussen sie den Dissoziationsgrad des Wassers oder der Lösungen oder ändern sie die Wanderungsgeschwindigkeit der vorhandenen Ionen.

Es ist daher zu schließen, daß auch das Diffusionspotential an der Grenze einer gashaltigen und einer entgasten Salzlösung desselben Salzes und gleicher Konzentration gleich Null ist.

Eine einfache Prüfung dieses Schlusses war dadurch möglich, daß man zwei Kalomelelektroden, eine mit entgaster, und eine, mit gashaltiger Lösung bereitet, durch einen Kapillarheber verband. Diese Kette hatte die Spannung Null (Genauigkeit der elektrometrischen Messung = 0,04 Millivolt). Es ist bemerkenswert, daß auch die Grenzschicht am festen Kalomel und Quecksilber durch das Gas nicht beeinflußt wird.

Die Unabhängigkeit der Diffusionspotentiale vom Gasgehalt ermöglicht nun die Anwendung der in (7) beschriebenen Potentialmeßmethode zur Untersuchung des Gaseinflusses auf die Oberflächendoppelschicht.

9. Die *Versuchsanordnung* zur Messung der Potentialdifferenz war im wesentlichen dieselbe wie die früher benutzte

(a. a. O.). Neu ist nur die Einrichtung des Rieselrohres, die einen Wechsel der Gasatmosphäre gestattet (Fig. 1). Die an der Innenwand von *R* herabrieselnde Flüssigkeit wird unten von einer ringförmigen Glaswanne *W* aufgefangen und fließt durch das Röhrchen *r* ab. Die in der Glasrinne stehende Flüssigkeit schließt zusammen mit dem Korken *K* den Innenraum von *R* ab. Der aus dem Tropfrohr *T* austretende feine Strahl zerfällt in Tropfen, die durch das kurze Glasrohr *t* in eine Auffangeflasche fallen. Gleichzeitig dient *t* zum Durchleiten des zu untersuchenden Gases, das bei *g* in die Anordnung eintritt und bei *h* wieder entweicht. Bei sorgfältiger Justierung bleibt das Rohr *R* von sichtbaren Spritzern des zerfallenden zentralen Strahles gänzlich verschont, alle Tropfen fallen durch das Röhrchen *t*. Man überzeugt sich davon bei trockenem Rieselrohr. Besondere Versuche zeigten auch, daß eine bei der großen Kapazität des isolierten Systems merkliche Wasserfallwirkung des Sondenstrahles durch unsichtbar feine Oberflächenzerreißung nicht eintritt, obwohl der Gasstrom etwa in der Auffangflasche erzeugte Träger nach oben zur Meßanordnung führen müßte. Zur Vorsicht war aber noch ein schräg gestellter Glasstreifen *s* in der Flasche vorhanden, um die Auffallwirkung der Tropfen möglichst zu vermeiden.

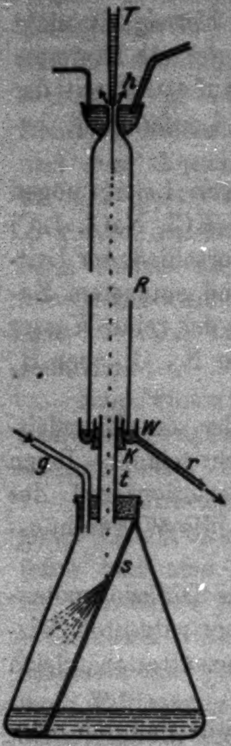


Fig. 1

Die beiden die Doppelschicht bildenden Lösungen 1 und 2 [vgl. (7)] befanden sich in Erlemeyerkolben von etwa $^1/_2$ Liter Inhalt und konnten nach Herausnahme aus der Anordnung durch Evakuieren entgast werden, wobei dieselben Vorsichtsmaßregeln eingehalten wurden wie bei den in (8) beschriebenen Leitfähigkeitsmessungen. Wenn die Kolben wieder in die Apparatur eingesetzt waren, tauchten Glasrohre ein, die am Ende zu Kugeln aufgeblasen waren und dort zahlreiche kleine Löcher enthielten. Durch diese konnte Gas in die

Lösungen gepreßt werden, das infolge des lebhaften Sprudelns verhältnismäßig schnell absorbiert wurde. Bei der isoliert aufgestellten Lösung befand sich in der Gaszuleitung ebenfalls ein isolierendes Zwischenstück. Man konnte so eine Meßreihe mit entgasten Lösungen beginnen und nach beliebig langer Gasbeladung die Wirkung auf die Potentialdifferenz der Doppelschicht beobachten.

10. Die durchzuleitenden *Gase* Stickstoff, Wasserstoff und Sauerstoff wurden Bomben entnommen. Durch Vorlagen wurden sie von den vorhandenen Verunreinigungen weitgehend befreit, wobei natürlich vor allem auf möglichst vollständige Zurückhaltung von CO_2, NH_3 und Organischem geachtet werden mußte.

Daß die so gereinigten Gase keine leitfähigkeitserregenden Stoffe mehr enthielten, folgt aus den beschriebenen Versuchen über die Leitfähigkeit von Lösungen, die mit diesen Gasen gesättigt waren (8). Daß bei den Doppelschichtversuchen tatsächlich nur die gewünschten Gase H_2, O_2 und N_2 zur Wirkung gekommen sind, folgt eindeutig aus weiter unten (14) mitzuteilenden Versuchen. Zur besonderen Prüfung wurden auch selbsthergestellte Gase verwendet, nämlich O_2 aus Kaliumchlorat, und H_2 aus Zink und Schwefelsäure. Sie gaben keine Unterschiede gegenüber den aus den Bomben entnommenen Gasen (15).

11. *Keine Wirkung der Gasatmosphäre.* Die sich mit dem Gaszwischenraum gegenüber stehenden Lösungen hatten stets gleiche Konzentration und enthielten denselben Elektrolyten. Wurden also gewöhnlich bereitete Lösungen dieser Art einander gegenüber gestellt, so gab die ganze Kette 0 Volt, bei sorgfältiger Innehaltung gleichmäßiger Temperatur in der Kette war das stets bis an die Grenze der Meßgenauigkeit von 0,1 Millivolt der Fall. Ließ man statt Luft ein anderes Gas durch den Sondenraum strömen, so traten ebenfalls keinerlei Potentialdifferenzen auf.

Dieser negative Ausfall der Versuche läßt noch drei Deutungen zu: Entweder beeinflußt das Gas die Doppelschicht überhaupt nicht, oder die zur Wirkung notwendige Absorption erfolgt so langsam, daß in der Zeit zwischen Oberflächenbildung und Messung noch kein Einfluß bemerkbar wird. Und endlich die dritte Möglichkeit, daß die wirksame Absorption so rasch stattfindet (in weniger als $^1/_{100}$ Sekunde), so daß sowohl die Oberfläche der Rieselflüssigkeit als auch die des Sondenstrahles trotz ihres verschiedenen Alters im Augenblick der Messung bereits vollständig im Gleichgewicht mit dem Gas sind, und daher die einander gleichen Wirkungen auf die Doppelschichtpotentialdifferenz sich aufheben und der Messung entziehen.

Es war jedoch denkbar, daß die Gasanlagerung von der Salzkonzentration abhängig sei, und dann wäre unter Umständen eine Wirkung zu beobachten, wenn ungleich konzentrierte Lösungen sich gegenüber ständen und das Gas verändert würde. Aus weiter unten ersichtlichen Gründen wurden für diese Versuche die Konzentrationen 0,02- und 0,05 normal-KCl gewählt. Einen größeren Konzentrationsunterschied zu nehmen, war wegen der dann sehr groß werdenden Diffusionspotentiale von ungünstigem Einfluß auf die Meßgenauigkeit. Das Ergebnis dieser Versuche war ebenfalls negativ. Über die daraus zu ziehenden Schlüsse vgl. (19).

12. *Wirkung des Gasgehalts der Lösung.* Zur weiteren Untersuchung mußte der Gasgehalt der Lösungen verändert werden, denn es war zu erwarten, daß je nach dem Sättigungsgrad derselben die Adsorptionsgeschwindigkeit des angrenzenden Gases verschieden sein müßte.

Entgaste man durch halbstündiges Abpumpen der gelösten Luft beide Flüssigkeiten, so blieb die Potentialdifferenz ebenfalls Null, welche Gasatmosphäre man auch in der Versuchsröhre hatte.

Sobald aber eine der Lösungen Gas enthielt, traten beträchtliche Potentialdifferenzen auf. Die Ergebnisse für 0,001-normale Lösungen sind in Tab. 2 wiedergegeben.

Die Zahlen geben die Aufladung des isolierten Teiles der Flüssigkeitskette in Millivolt an, wobei der übrige Teil geerdet ist. Sie sind jedoch meist durch Kompensation der erreichten Spannung gemessen worden. Jede Zahl ist der Mittelwert aus einer Reihe von Einzelmessungen, auch von verschiedenen Tagen und erneut hergestellten Lösungen. Über die Reproduzierbarkeit gibt am besten die Tab. 3 Auskunft.

Tabelle 2

Tropflösung	Riesellösung	KCl	NaCl	LiCl
A. entgast	entgast	0	0	0
	Luft	– 3,1	– 3,2	– 2,9
	N_2	3,5	3,4	3,0
	O_2	3,3	3,0	2,8
	H_2	2,0	2,0	1,4
B. Luft	entgast	+ 3,0	+ 2,9	+ 2,7
N_2		3,1	3,0	2,8
O_2		2,8	2,5	2,7
H_2		2,1	1,9	2,1
C. N_2	N_2	+ 0,2	– 0,1	0,0
	O_2	– 0,4	– 0,3	– 0,5
	H_2	– 1,3	– 1,0	– 0,9
O_2	N_2	+ 0,2	+ 0,1	+ 0,3
	O_2	0,0	– 0,2	– 0,1
	H_2	+ 0,9	+ 0,7	+ 1,0
H_2	N_2	– 1,6	– 1,4	– 1,8
	O_2	– 1,2	– 1,0	– 1,6
	H_2	– 0,2	+ 0,1	0,0

Tabelle 3

Tropflösung entgast, Riesellösung mit N_2 gesättigt, 0,001 n-KCl

20. März 28	morgens	– 3,0 Millivolt
	mittags	– 3,2
	neue Lösung	– 3,1
21. März 28	morgens beide Lösungen erneuert .	– 2,8
	mittags	– 3,0
28. März 28	neue Lösungen	– 3,1
29. März 28	Lösung vom Vortage	– 3,2

Die Übereinstimmung ist in Anbetracht der sehr empfindlichen großen Kette als recht gut zu bezeichnen. Sie war bei den beiden andern Gasen nahezu ebensogut. Die größten Abweichungen vom Mittelwert traten bei Wasserstoff auf, die bis zu 20 v. H. abwichen, während bei N_2 die Abweichungen nur bis zu 10 v. H. betrugen.

Einige Versuche mit CO_2 zeigten, daß keinerlei Konstanz zu erreichen war, die gemessenen Potentialdifferenzen schwankten zwischen 0 und 15 Millivolt, wechselten aber sogar mitunter das Vorzeichen. Die großen Beträge erklären sich durch die gleichzeitige Beeinflussung des Diffusionspotentials an der Berührungsstelle mit den Zwischenlösungen. Man kann daher keine Schlüsse aus diesen Messungen ziehen, zumal die Ergebnisse an derselben Lösung oft schon im Laufe einer Stunde sich beträchtlich änderten.

Die Tab. 2 zeigt folgendes: Die gashaltigen Lösungen haben eine andere Potentialdifferenz in ihrer Oberflächendoppelschicht als entgaste Lösungen. Die Änderung ist durchweg in dem Sinne, daß die Oberfläche ihr bei Lösungen der verwendeten Stoffe und Konzentrationen an sich schon negatives Potential noch weiter erniedrigt. *Die Potentialdifferenz in der Doppelschicht ist also bei Gasgehalt vergrößert.*

Je nachdem man die Rieselflüssigkeit oder die Tropflösung entgast, erhält man nahezu gleiche Werte mit entgegengesetztem Vorzeichen, da beide Lösungen ihre Oberfläche einander zuwenden. Sinkt z. B. das Oberflächenpotential der Rieselflüssigkeit, so sinkt auch das Potential des gesamten isolierten Systems und man erhält in diesem Falle negative Werte am Elektrometer. Bleibt dagegen die Doppelschichtpotentialdifferenz der Rieselflüssigkeit unverändert und vergrößert man das Potentialgefälle bei der Tropflösung durch Gasaufnahme, so bleibt vermöge der Tropfsondenwirkung die äußere Belegung dieser Doppelschicht auf dem alten Potential und das Innere der Tropflösung mitsamt der angeschlossenen Kette muß höheres Potential annehmen. Man erhält positive Aufladung am Meßinstrument.

Auf die Unterschiede bei den verschiedenen Gasen und Elektrolyten, sowie auf die nicht völlige Übereinstimmung der einander entgegengesetzten Werte in den Gruppen A und B der Tab. 2 soll erst später im Zusammenhang eingegangen werden (20).

13. Es wurde weiterhin die Abhängigkeit der Potentialdifferenz von der Konzentration der Elektrolyte bei vollständiger Sättigung mit dem Gas untersucht. Das Ergebnis ist in Tab. 4 und für KCl-Lösungen außerdem in Fig. 2 dargestellt.

Es sind hier nur die Ergebnisse wiedergegeben für den Fall, daß die Rieselflüssigkeit mit dem betreffenden Gas gesättigt und die Tropflösung entgast ist. Wie aus weiter unten folgenden Betrachtungen (20) ersichtlich werden wird, dürften die so erhaltenen Werte mehr dem Gleichgewichts-

Tabelle 4

Rieselflüssigkeit mit Gas gesättigt

	KCl			NaCl			LiCl		
	N_2	O_2	H_2	N_2	O_2	H_2	N_2	O_2	H_2
0,001-n.	− 3,5	3,3	2,0	3,4	3,0	2,0	3,0	2,8	1,4
0,01	3,3	3,1	1,9	3,3	2,8	1,9	2,6	2,6	1,4
0,05	2,9	2,3	1,6	3,0	2,3	1,6	2,3	2,1	1,0
0,1	2,0	1,7	1,1	2,5	2,0	1,3	1,6	1,7	0,9

zustand entsprechen, da die Oberfläche der Riesellösung im Augenblick der Messung älter ist als die der Tropflösung. Die Unterschiede gegenüber den Ergebnissen bei Gasgehalt der Tropflösung und entgaster Wandflüssigkeit sind bei allen Salzkonzentrationen nur gering, sie bleiben in denselben Grenzen, wie Tab. 2 es zeigt. Fast stets ist die Potentialdifferenz größer, wenn die Rieselflüssigkeit gashaltig ist.

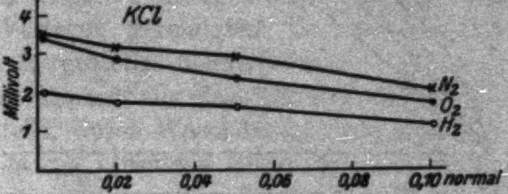


Fig. 2

Die Potentialdifferenz nimmt mit steigender Salzkonzentration ab (Fig. 2). Diese Abnahme ist recht beträchtlich, jedenfalls bedeutend stärker, als nach der Abnahme der gewöhnlichen Gaslöslichkeit mit wachsendem Salzgehalt zu erwarten wäre. Die letztere ist bei den benutzten Konzentrationen überhaupt noch nicht meßbar, erst Lösungen von mehr als einfach-normalem Gehalt zeigen ein verringertes Lösungsvermögen für Gase von einigen Hundertsteln. Es müssen also auch hierbei die besonderen Verhältnisse der Oberflächenschicht von ausschlaggebender Bedeutung sein (21).

Versuche an Lösungen von 0,0001-normalem Salzgehalt scheiterten an der nicht mehr genügenden Konstanz der Spannung der Gesamtkette. Die Salzkonzentration verändert sich im Laufe der langen Zeit einer Beobachtungsreihe ein wenig und beeinflußt das Diffusionspotential dann sehr erheblich.

Stärker konzentrierte Lösungen als 0,1-normal wurden nicht untersucht, da wegen der Anwesenheit zahlreicher undissoziierter Moleküle verwickeltere Verhältnisse vorliegen und auch eine genaue Berechnung des Diffusionspotentials nicht mehr möglich ist.

14. Dünne Schichten sind immer sehr empfindlich für kleinste Spuren von Fremdstoffen, und es mußte wichtig sein, sich zu vergewissern, daß tatsächlich die absorbierten Gase die elektrische Doppelschicht verändern und nicht doch noch kleine Verunreinigungen der Gase für die ganze Wirkung verantwortlich waren.

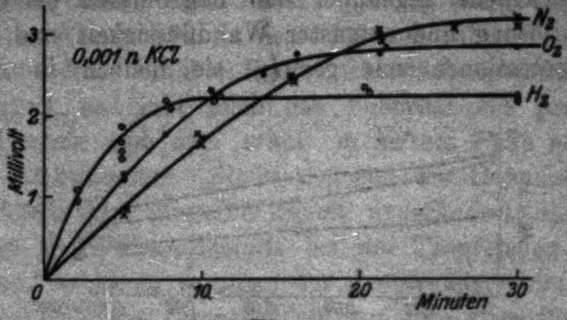


Fig. 8

Eine solche Prüfmöglichkeit bot sich in sehr einfacher Weise in der verschiedenen Aufnahmegeschwindigkeit der Salzlösungen für die verschiedenen Gase. Um diese zu untersuchen, wurde die Dauer der Gasbeladung verändert und die jeweils erreichte Änderung der Potentialdifferenz gemessen. Die Ergebnisse sind in Fig. 8 zusammengestellt.

Als Abszisse ist die Zeitdauer des Durchsprudelns der Gase durch die vorher gasfreie Lösung aufgetragen, als Ordinate die danach gemessene Potentialdifferenz der Doppelschicht. Die Geschwindigkeit des Gasstromes, gemessen als Volumen/Zeiteinheit, war bei allen Gasen dieselbe. Man erkennt deutlich, daß bei Wasserstoff nach etwa 6 Min. bereits Sättigung eingetreten ist, während bei Stickstoff und Sauerstoff 20—30 Min. notwendig sind. Die bedeutend schnellere Aufnahme des Wasserstoffs steht im Einklang mit seiner großen Diffusionsgeschwindigkeit in Wasser. Der Diffusionskoeffizient ist für $H_2 = 4{,}0$, für $N_2 = 1{,}7$ und für $O_2 = 1{,}6$ cm²/Tag. Diese Zahlen gelten für den Fall, daß das Gas durch eine mit dem betreffenden Gas (und wohl auch mit Luft) gesättigte Wassersäule aus dem angrenzenden Gasraum hindurch diffundiert. Solange das Wasser noch gasfrei ist, werden wohl etwas größere Werte gelten. Messungen solcher Art scheinen nicht vorzuliegen. Zweifellos wird aber der Wasserstoff stets am schnellsten eindringen.

Man wird in der Beobachtung des Zusammenhanges von Potentialdifferenz und Gasabsorptionszeit nach Fig. 4 und ihrem Vergleich mit den Diffusionskoeffizienten der Gase also einen Nachweis dafür sehen müssen, daß es die Gase selbst sind, die die elektrische Doppelschicht beeinflussen.

15. Eine weitere Prüfung erfolgte dadurch, daß an Stelle der durch Vorlagen gereinigten, den Bomben entnommenen Gase anders hergestellte benutzt wurden. Wasserstoff wurde im Kippschen Apparat aus chemisch reinem Zink und Schwefelsäure dargestellt, durch Waschflaschen von mitgerissener Säure befreit, und in die Lösungen eingeleitet. Die Sättigung wurde allerdings erst nach einer Stunde erreicht, da die Gaslieferung nicht schnell genug erfolgte. Von den Bombengasen sprudelten während der Gasbeladung in der Minute immer 1,5 Liter durch die Lösungen, die Durchmischung und die Blasenbildung waren also viel lebhafter als bei den mit dem Gasentwicklungsgerät erzeugten Gasen. Trotzdem erhielt man dieselbe Potentialdifferenz wie mit dem Gas aus der Bombe.

Ebenso wurde Sauerstoff durch Erhitzen von Kaliumchlorat dargestellt. Sättigung konnte nach einer halben Stunde erreicht werden. Auch hier war die Potentialdifferenz dieselbe wie bei dem technisch dargestellten Sauerstoff.

Die besondere Herstellung von Stickstoff unterblieb, da genügende Mengen reinen Gases nicht in so einfacher Weise zu erzeugen sind.

Es ist durch diese Versuche sichergestellt, daß die Änderung der elektrischen Doppelschicht durch die aufgenommenen Gase selbst erfolgt und daß störende Verunreinigungen nicht vorhanden sind.

16. Die gemessenen Potentialdifferenzen stellen nur die durch den Gasgehalt bedingte Änderung der Doppelschicht dar, die durch die anwesenden Alkalichloridionen hervorgerufenen Potentialdifferenzen fallen bei der Messung heraus, da beide sich gegenüber stehenden Lösungen gleiche Konzentration haben. Diese, an gewöhnlich bereiteten, d. h. nicht besonders entgasten Lösungen herrschenden Oberflächenpotentiale sind durch die ausführliche, frühere Untersuchung, für die das hier benutzte Meßverfahren besonders ausgebildet war, bekannt.[1]) In Fig. 4 sind die damals erhaltenen Werte wiedergegeben. Das Potential der äußersten Oberfläche des reinen Wassers, das durch Extrapolation bestimmt ist, ist um 5,5 Millivolt niedriger als das des Innern. Sind Ionen anwesend, so verkleinern sie diese Potentialdifferenz. Die Erniedrigung wächst mit zunehmender Ionenkonzentration und hängt außerdem in den untersuchten Fällen stark von der Beweglichkeit des Kations ab.

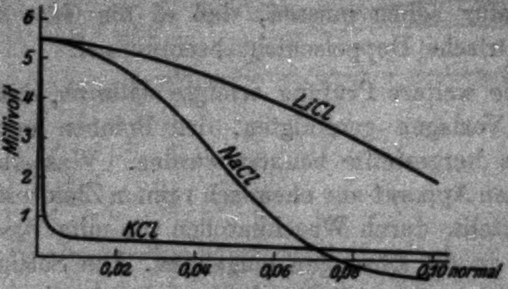


Fig. 4

Die damals benutzten Lösungen sind sämtlich als mit Luft gesättigt anzusehen. Sie waren häufig geschüttelt, sowohl bei der Herstellung der Lösung, als auch vor jedem Gebrauch, um Temperaturunterschiede auszugleichen. Die gute Reproduzierbarkeit der damaligen Messungen spricht auch dafür, daß der Gasgehalt immer nahezu der gleiche war.

Eine Wiederholung der damaligen Messungen mit entgasten Lösungen schien aus zwei Gründen besonders wichtig. Das Ergebnis muß nicht nur eine Prüfung der neuen Erkenntnis, den Gaseinfluß betreffend, ermöglichen, sondern es

---

1) A. Bühl, a. a. O.

stellt auch eine Prüfung der damaligen Deutung des Maximums in den experimentell erhaltenen Kurven dar. Wenn nämlich die in Fig. 4 dargestellten „Gaspotentiale“ sich den durch die Alkalichloridionen hervorgerufenen Potentialen einfach überlagern, dann muß das Maximum sich jetzt verschieben, da die Gaswirkungen auch von der Salzkonzentration abhängen.

Es wurden daher die früheren Messungen für NaCl mit entgasten Lösungen wiederholt, wobei die Konzentrationen der beiden sich gegenüber stehenden Lösungen wieder sich wie 1:10 verhielten und zwischen 0,001- und 1-normal variiert wurden. (Über die Gründe für die Wahl dieses Konzentrationsverhältnisses vgl. die angegebene Arbeit.)

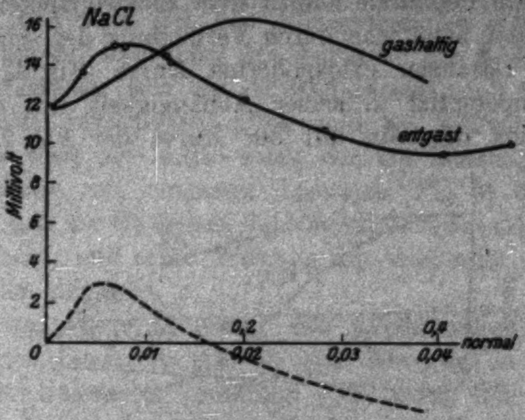


Fig. 5

Die unmittelbar erhaltenen Spannungen der Gesamtkette sind aus Fig. 5 zu ersehen. Die Meßgenauigkeit erreichte nicht ganz die frühere, da die entgasten Lösungen nicht so konstante Werte gaben, offenbar als Folge der sehr umständlichen und langwierigen Konzentrationsabgleichung, wobei doch wieder etwas Luft aufgenommen wird. Eine Entgasung nach erfolgter Abgleichung liefert keine besseren Ergebnisse, weil bei der Entgasung kleine Konzentrationsunterschiede durch Verdampfung auftreten.

Zum Vergleich sind die früher an lufthaltigen Lösungen bestimmten Potentialdifferenzen ebenfalls eingezeichnet. Die Verschiebung des Maximums ist ganz ausgeprägt, aber auch die Höhe desselben ist bei gasfreien Lösungen geringer.

Die Verschiebung und Abnahme des Maximums ist nach Früherem zu deuten als Verringerung des Oberflächenpotentials des reinen Wassers bei entgastem Zustand und als steilerer Abfall des Potentials mit wachsender Elektrolytkonzentration, ist also in qualitativer Übereinstimmung mit dem bisherigen Ergebnis der vorliegenden Arbeit.

17. Man kann aber auch quantitative Vergleiche ziehen, indem man von der Annahme ausgeht, daß sich die durch das Gas bedingte Potentiale additiv dem Elektrolytpotential überlagern. Dann kann man durch Verbindung der seinerzeit für lufthaltige Lösungen extrapolierten Kurve (Fig. 4), die das Oberflächenpotential in seiner Abhängigkeit von der Ionenkonzentration darstellt, mit der Kurve der Fig. 2, die den Gaseinfluß als Funktion der Salzkonzentration wiedergibt, den Verlauf des Oberflächenpotentials für gasfreie Lösungen berechnen, indem man einfach die Differenz der Ordinaten bildet. Man erhält so Fig. 6.

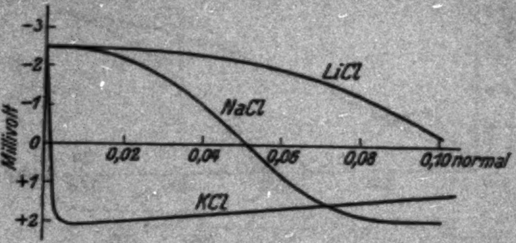


Fig. 6

Reines Wasser hätte jetzt in gasfreiem Zustand eine Doppelschicht, deren Potentialdifferenz 2,5 Millivolt beträgt, mit der negativen Ladung nach außen. Die Umkehrkonzentrationen für KCl, NaCl und LiCl liegen bei viel niedrigeren Konzentrationen als bei Gasgehalt.

Beschränkt man sich wieder auf die Kurve für NaCl, und bildet die Differenz zwischen der Kurve in Fig. 6 und einer gleichen mit zehnfacher Steilheit gezeichneten, entsprechend einer zehnfach konzentrierteren Lösung, so erhält man die in Fig. 5 gestrichelt gezeichnete Kurve. Sie stellt die Differenz der Oberflächenpotentiale der beiden sich gegenüber stehenden Lösungen dar. In der meßbaren Kette kommt noch das Diffusionspotential zwischen den Lösungen hinzu, das in dem untersuchten Konzentrationsbereich mit steigender Konzentration von 11,75 auf 12,1 Millivolt ansteigt. Verschiebt man also die gestrichelte Kurve um diesen Betrag nach oben, so erhält man die zu erwartende Gesamtpotentialdifferenz der Kette. Vergleicht man damit das unmittelbare Meßergebnis in Fig. 5, so erkennt man, daß Lage und Höhe des Maximums in ziemlicher Übereinstimmung sind. Das gemessene Maximum beträgt 3,1 Millivolt (unter Berücksichtigung des Diffusionspotentials) und liegt bei den Konzentrationen 0,075/0,0075-normal, während das unter der Annahme der Additivität berechnete Maximum sich von 0,2/0,02-normal nach 0,06/0,006-normal hätte verschieben sollen und 2,4 Millivolt betragen müßte. Es wäre also allein schon aus der Messung der Konzentrationskette mit entgasten Lösungen (Fig. 5) der Schluß zu ziehen, daß der Gasgehalt die Potentialdifferenz der Doppelschicht erhöht, und seine Wirkung mit steigender Elektrolytkonzentration abnimmt.

Die zwei Wege, Messung des Gaseinflusses bei gleichkonzentrierten Lösungen (12, 13) und Messung an Lösungen, deren Konzentration im Verhältnis 1 : 10 steht, führen also zu übereinstimmenden Ergebnissen, wenigstens solange es sich um mäßige Elektrolytkonzentrationen handelt. Bei stärker konzentrierten Lösungen treten jedoch beträchtliche Abweichungen zwischen beiden Methoden auf, wie aus der beobachteten und der berechneten Kurve der Fig. 5 hervorgeht. Bei der gasfreien Konzentrationskette liegt bei einem Konzentrationsverhältnis 0,4/0,04-normal ein Minimum der Gesamtspannung, bei weiter wachsendem Elektrolytgehalt steigt dieselbe wieder ein wenig an. Der aus den früheren, an gashaltigen Lösungen erhaltenen Werten und aus der Messung des Gaseinflusses auf gleichkonzentrierte Lösungen berechnete Verlauf gemäß der gestrichelten Kurve hat kein Minimum, sondern die Kurve sollte ziemlich stark weiter fallen.

Der Versuch einer Deutung dieser Abweichungen ist schwierig. Die eine Lösung ist hier schon so konzentriert (0,4- bis 0,8-normal), daß über den Ionenzustand nichts Sicheres ausgesagt werden kann. Es scheint denkbar, daß der Gaseinfluß bei solchen Konzentrationen sich nicht nur auf die Oberflächenschicht erstreckt, sondern vielleicht auch das Diffusionspotential ein wenig verändert. Die Verschiebung des Maximums nach kleineren Salzkonzentrationen ist zweifellos dem Gaseinfluß auf die Oberflächendoppelschicht zuzuschreiben, und auch die Verschiebung der Umkehrkonzentration in Figg. 4 und 6 ist wohl außer Zweifel, da hier noch keine allzu hohen Konzentrationen vorliegen.

III. Betrachtung der experimentellen Ergebnisse

18. Es sollen nun die verschiedenen experimentellen Ergebnisse im Zusammenhang besprochen werden und dabei gleichzeitig der Versuch einer Deutung der ganzen Erscheinungen unternommen werden.

Das Auffallendste ist die Tatsache, daß die Gase aus dem angrenzenden Gasraum keinerlei elektrisch merklichen Einfluß auf die Doppelschicht haben, während die in Flüssigkeit vorher gelösten Gase bedeutende Wirkung ausüben. Für das Verständnis dieses Verhaltens ist es notwendig, auf die Beschaffenheit der in Frage kommenden Grenzschicht näher einzugehen. Faßt man die Kenntnis über den Wasserfalleffekt, und insbesondere über die Größe der dabei auftretenden Träger zusammen, so kommt man, wie in der Einleitung angedeutet, zu folgendem Bild der Wasseroberfläche.

Die an den Gasraum angrenzende oberste Schicht des Wassers enthält zahlreiche negative Ladungen bis zu einer Tiefe von $80 \cdot 10^{-8}$ cm, oder etwa 20 Moleküldurchmessern. Alle aus der Oberfläche beim Wasserfalleffekt herausgerissenen Träger von nahezu molekularer Größe bis zu diesem Durchmesser sind negativ, sowohl in reinem Wasser als auch in Kochsalzlösung. Unter dieser Schicht liegt die positive Belegung, die sich bis zu einem Abstand von $150 \cdot 10^{-8}$ cm von der äußersten Oberfläche erstreckt. Alle Träger von 80 bis $150 \cdot 10^{-8}$ cm Durchmesser sind positiv.

In Fig. 7 sind die Größenbereiche der Träger nach Messungen von Hrn. Busse[1]) so eingetragen, daß sich ein anschauliches Bild der elektrischen Ladungsverteilung ergibt. Als Abszisse ist die Konzentration aufgetragen, als Ordinate die

---

[1]) W. Busse, Ann. d. Phys. 76. S. 493. 1925.

Trägerdurchmesser, bzw. der Abstand der Ladungen von der äußersten Oberfläche. Man erkennt, daß die Größe der negativen Träger kaum von der Konzentration abhängt, daß dagegen mit wachsender Konzentration immer größere positive Träger hinzukommen. Die Ladungsdichte nimmt schon von recht kleinen Konzentrationen an stark ab, wie die schnell sinkende Trägerausbeute anzeigt.

Um aber alle Einzelheiten des Zusammenhanges von Trägerladung und Trägergröße verstehen zu können, muß man die Vorstellung von der einfachen Doppelschicht noch erweitern. Man wird dann zu der Annahme geführt, daß die negative Ladung ziemlich dicht an der äußersten Molekülschicht liegt, wie das in Fig. 7 schematisch angedeutet ist. Die positive Ladung müßte sich ebenfalls auf eine dünne Schicht beschränken, die etwas tiefer liegt, als der Durchmesser der größten negativen Träger angibt. Ihre Belegung an positiver Elektrizität muß aber doppelt so groß sein, wie die der außen gelegenen negativen Ladung. Nur so ist überhaupt das Auftreten positiver Träger des beobachteten Größenbereiches verständlich. Alle aus der Oberfläche abgerissenen Wasserteilchen bis zu $80 \cdot 10^{-8}$ cm Durchmesser sind dann negativ, alle etwas größeren haben aber bereits ein positives Quant im Überschuß. In einer Tiefe von etwa $150 \cdot 10^{-8}$ cm folgt dann nochmals eine negative Schicht mit derselben Dichte, wie die äußere, so daß ingesamt gleichviel positive und negative Quanten vorhanden sind. Erreicht der Tröpfchendurchmesser die letztgenannte Größe, so ist das Teilchen neutral.

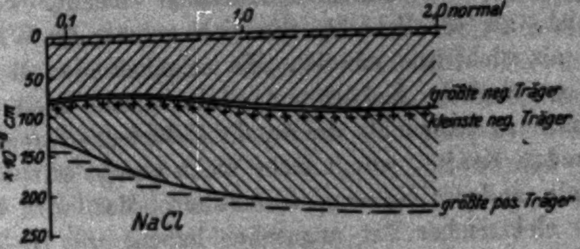


Fig. 7

Nur durch diese Annahme einer doppelt belegten positiven Schicht wird das Auftreten positiver Träger mit dem wohldefinierten Größenbereich verständlich.[1]) Die einfache Doppelschicht könnte, wie Hr. Lenard auch seinerzeit schloß, nur negative Träger bis zu einer bestimmten Größe liefern, aber überhaupt keine positiven. Es schien dies in Übereinstimmung mit dem Befunde von Kähler[2]), der nur negative Träger fand. Die späteren verfeinerten Messungen von Hrn. Busse (a. a. O.) zeigten jedoch, daß bei allen Abreißarten (Strahl, Sprudeln, Zerstäuber) stets positive Träger auftreten, wenn auch in wechselnder Menge.

Eine besondere Eigentümlichkeit der elektrischen Doppelschicht ist ihre erhebliche Dicke. Man muß auf Grund zahlreicher anderer Erfahrungen annehmen, daß die „Kapillarschicht", d. h. die Schicht, die sich vor allem durch die Erscheinungen der Kapillarität bemerkbar macht, wesentlich dünner ist, als die Schicht, die sich gemäß der Wasserfallwirkung als elektrisch erweist. Es scheinen also die Kräfte, die die gewöhnliche Kohäsion darstellen, eine kleinere Wirkungssphäre zu haben als die für die elektrische Doppelschicht maßgebenden Kräfte, womit aber nicht gesagt sein soll, daß sie deshalb anderer Natur sein müßten. Man wird vielmehr beide als elektrischer Art anzusehen haben, wie Hr. Lenard es ebenfalls tat, nur das ja noch unbekannte Kraftgesetz über die Abhängigkeit dieser Kräfte von der Entfernung scheint die Verschiedenheit zu bedingen.[3])

---

[1]) Daß die untere Grenze der positiven Trägergrößen in Wahrheit nicht so scharf ist, sondern daß in ganz geringen Mengen auch kleinere positive Träger auftreten, kann die Vorstellung über den Bau nicht stören, da, wie Hr. Busse zeigte, anzunehmen ist, daß gelegentlich die positive Schicht bei der Zerstäubung frei liegt, also der Normalzustand noch nicht wieder erreicht ist, wenn weitere Zerreißung schon wieder einsetzt. Außerdem kann auch Influenz seitens der bereits abgetrennten negativen Träger auf die Abreißstelle positive Ladung entstehen, die aber nicht der natürlichen Doppelschicht entspricht. Freiliegende Unterschicht und Influenz können aber nicht den beobachteten Größenbereich der positiven Träger erklären.

[2]) K. Kähler, Ann. d. Phys. 12. S. 1119. 1903.

[3]) Derart, daß in 3—4 Moleküldurchmesser Abstand von der Oberfläche die Dichte normal wird und der einwärts gerichtete Zug der Kräfte aufhört, während bis in 40 Moleküldurchmesser Tiefe noch Elektronenübertritt bewirkt wird.

19. Betrachten wir nun die Einwirkung des Gases auf die Doppelschicht: Falls die gasfreie Flüssigkeit an das Gas grenzt, wird durch die nach außen wirkenden Molekularkräfte zweifellos eine Verdichtung des Gases an der Flüssigkeitsoberfläche stattfinden.

Die Adsorptionsgeschwindigkeit der Gasmoleküle aus dem Gasraum wird sehr groß sein. Man berechnet sie angenähert aus den einfachen Beziehungen der kinetischen Gastheorie, wonach $^1/_3\,N v$-Moleküle in der Zeiteinheit gegen 1 cm^2 der Flüssigkeitsoberfläche stoßen. Das sind für Luft rund $4 \cdot 10^{23}$ Moleküle. Da auf 1 cm^2 Oberfläche etwa 10^{15} Wassermoleküle kommen, so wäre nach $2{,}5 \cdot 10^{-9}$ Sek. jedes Wassermolekül einmal von einer Luftmolekel getroffen, und wenn man auch nicht annimmt, daß jeder Zusammenstoß zu einer Adsorption führt, so folgt doch eine außerordentlich kurze Zeit für die Bildung einer monomolekularen Adsorptionsschicht. Da die Rieselflüssigkeit im Augenblick der Messung etwa 0,1 Sek. alt ist, und das Alter der Strahloberfläche beim Abreißen des Tropfens auch auf mindestens 10^{-3} Sek. geschätzt werden darf (vgl. 20), so werden sicher beide Lösungen bereits eine monomolekulare Gasschicht besitzen.

Eine Entscheidung, ob eine elektrische Wirkung dieser Gasschicht überhaupt nicht zukommt, oder ob beide Oberflächen gleiche, also in der Messung sich aufhebende Zusatzpotentiale bekommen, ist aus dem negativen Ausfall der Versuche mit variierter Gasatmosphäre (11) nicht zu treffen.

Es wurden daher einige Versuche unternommen, den Sondenstrahl mit einer anderen Gasatmosphäre zu umgeben als die Rieselflüssigkeit. Die Versuche fielen negativ aus, es war keine Änderung des Potentials zu bemerken, wenn plötzlich das Gas in der Umgebung des Sondenstrahles durch ein anderes ersetzt wurde. Die Versuche sind jedoch nicht als einwandfrei zu bezeichnen, da sie getrennte Gaszuführung verlangen, wobei entweder eine Gasdüse sich in dem sonst nur von Flüssigkeitsoberfläche umschlossenen Hohlraum befindet, oder der Strahl erst innerhalb des Hohlraums aus einem Rohr austritt, was zu Fälschungen Anlaß gibt. Die Düsen kommen auch mit dem neuen Gas in Berührung und verändern vielleicht ebenfalls ihr Oberflächenpotential.

Versuche mit evakuiertem Meßraum sind ebensowenig von Bedeutung. Eine Entscheidung, ob Gaswirkung vorliegt oder nicht, konnte indessen durch folgenden Versuch vorgenommen werden. Da auf Grund der Messungen an gashaltigen Lösungen (12) feststeht, daß die elektrische Wirkung der absorbierten Gase eine Funktion der Elektrolytkonzentration ist, so wäre möglich, daß auch die etwa vorhandene Wirkung des von außen her adsorbierten Gases von der Konzentration abhängt. Unter diesem Gesichtspunkt wurden die Versuche mit zwei verschieden konzentrierten Lösungen (11) unternommen. Da gemäß des Ergebnisses von (12) die Gaswirkung bei KCl-Lösung mit Stickstoffgehalt von 3,1 auf 2,9 Millivolt sinkt, wenn die Konzentration von 0,02 auf 0,05-normal steigt, mit Sauerstoff aber von 2,9 auf 2,3 Millivolt, so war zu erwarten, daß beim Übergang von Stickstoff- zu Sauerstoffatmosphäre (bei entgasten Lösungen) die meßbare Gesamtpotentialdifferenz der Kette um 0,4 Millivolt sich ändern würde. Die genannten Konzentrationen wurden gewählt, weil sich dann nach Fig. 2 die spezifische Wirkung der beiden Gase am deutlichsten zeigt. Die Meßgenauigkeit betrug bei diesen Konzentrationen etwa 0,1 Millivolt. Eine Änderung war nicht feststellbar.

Es dürfte damit entschieden sein, daß *das aus dem Gasraum innerhalb der ersten Zehntel Sekunden adsorbierte Gas die Potentialdifferenz der Oberflächendoppelschicht nicht ändert.*

20. Die experimentellen Ergebnisse von (12) zeigen die beträchtliche Wirkung des in der Gesamtflüssigkeit gelösten Gases auf die Potentialdifferenz der Oberflächendoppelschicht. Der Gasgehalt bewirkt eine Vergrößerung der schon vorhandenen Potentialdifferenz bei Salzlösungen der verwendeten Konzentrationen, indem er das Potential der Oberfläche weiter erniedrigt.

Diese Wirkung der gelösten Gase hat eine deutlich erkennbare Ausbildungszeit. Die entsprechenden Werte der Gruppen A und B der Tab. 2 stimmen nicht vollkommen überein. Stets ist die erhaltene Spannungsdifferenz größer, wenn die Rieselflüssigkeit Gas enthält. Die Oberfläche der Rieselflüssigkeit ist im Augenblick der Messung älter als diejenige des Stahls bei seiner Auflösung in Tropfen. Zu einer Abschätzung der in Frage kommenden Zeiten kommt man durch folgende Überlegung: Der Strahl tritt mit einer Geschwindigkeit aus der Düse aus, die sich unter Vernachlässigung der inneren Reibung leicht aus der bekannten Formel für die Ausflußgeschwindigkeit der Flüssigkeiten berechnet. Man findet bei der vorliegenden Druckhöhe von 50 cm $V = 3$ m/sec. 5 cm unterhalb der Düse zerfällt der Strahl in Tropfen. Unter der Annahme, daß die Oberfläche während dieser Dauer des freien Strahles nicht erneuert würde, kann man ihr Alter beim Zerfall in Tropfen (also zur Meßzeit) gleich der Fallzeit für die 5 cm lange Strecke setzen, also gleich 0,017 Sek. Dies ist eine obere Grenze für das Oberflächenalter. Sie dürfte aber nicht allzuweit von dem wahren Alter abweichen, da innere Wirbel im Strahl wohl kaum die einmal an der Oberfläche befindlichen Moleküle wieder ins Innere ziehen und durch neue ersetzen. Es dürften im wesentlichen nur tangentielle Verschiebungen in der einmal gebildeten Oberfläche stattfinden. Nur so ist ja die wohlbekannte zeitliche Änderung der Oberflächenspannung frischer Wasseroberflächen[1]) verständlich, die sowohl an schwingenden Tropfen, als auch, und gerade mit besonderer Feinheit, bei einem Meßverfahren zu beobachten ist, wobei die Oberfläche durch Zerstäuben des Wassers erzeugt wird. Nach plötzlich abgestelltem Zerstäuben ändert sich die Oberflächenspannung innerhalb der ersten tausendstel Sekunden deutlich und nach bestimmten Gesetzen, obwohl die Flüssigkeit noch in heftiger Bewegung ist.

Während also das Alter der Sondenoberfläche höchstens 0,017 Sekunden beträgt, ist die Oberfläche der Rieselflüssigkeit bei der Messung etwa 0,3 Sek. alt. Die Zeit ist leicht unmittelbar bestimmbar, indem man an die Überlaufstelle (vgl. Fig. 1) einen Tropfen Farbstofflösung mittels eines Glasfädchens bringt und direkt sehen kann, daß der Farbstreifen nach etwa 1 Sek. das untere Ende des Rieselrohres erreicht. Die Messung geschieht in der Höhe, wo der Sondenstrahl in Tropfen zerfällt, etwa $^1/_3$ der Rohrlänge vom oberen Ende entfernt. Da das Rieseln ein Gleiten mit nahe konstanter Geschwindigkeit ist, und auch hier wohl die einmal gebildete Oberfläche ohne Molekülaustausch

---

1) P. Lenard, Wied. Ann. 30. S. 209. 1887; R. Hiss, Diss. Heidelberg 1913; H. Steyer, Diss. Heidelberg 1924; E. Kleinmann, Ann. d. Phys. 80. S. 245. 1926.

mit tieferen Schichten altert, so wird ein Alter von $^1/_3$ Sek. der Wirklichkeit ebenfalls nahekommen.

Man muß dann den Versuchen entnehmen, daß das Gasgleichgewicht (oder das Gleichgewicht der Gaswirkung) nach $^1/_{100}$ Sek. noch nicht ganz erreicht ist, aber doch schon ziemlich weitgehend.

21. Das Vorhandensein einer merklichen Ausbildungszeit deutet darauf hin, daß eine Konzentrationsverschiebung des Gases in der Oberfläche stattfindet. Es sprechen zahlreiche Erfahrungen dafür, daß es sich dabei um eine Konzentrationsvermehrung in der Grenzschicht handelt, daß also Gas aus dem Innern der Flüssigkeit in die Doppelschicht einwandert.

Rechnet man aus der Löslichkeit der Gase, um einen Vergleich mit den Salzlösungen zu haben, die Anzahl der Grammoleküle des Gases im Liter Wasser aus, so kommt man zu folgenden Zahlen:

N_2	O_2	H_2
17	34,5	19 cm³/Liter bei 18°
0,0007	0,0015	0,00086 normal
80000	37000	65000 Wassermoleküle (H_2O) auf 1 Gasmolekül

Die Gaslösungen sind von der Größenordnung $^1/_{1000}$-normal, also durchaus vergleichbar mit dem Salzgehalt der benutzten verdünnten Lösungen. (Die Löslichkeit der Gase in Salzlösungen ist ein wenig geringer als in reinem Wasser, auf das sich obige Angaben beziehen, doch spielt das bei den hier verwendeten Elektrolytkonzentrationen noch keine Rolle.)

Die Angaben beziehen sich außerdem auf das Innere der Lösungen. Nach einem von Hrn. Lenard aufgestellten Satz[1] häufen sich an der Oberfläche die Moleküle mit kleinem Volumen. Sind also die gelösten Gasmoleküle kleiner als die Wassermoleküle, so häufen sich die ersteren in der Oberfläche an (positive Adsorption). Über die Größe der Gasmoleküle ist allerdings nicht viel bekannt, aus der Diffusionsgeschwindigkeit der Gase im Wasser kann man aber schließen, daß sie kleiner sind als die Wassermoleküle, die obendrein bei Zimmertemperatur zum größten Teil zu HO_3 vereinigt sind.[1] Ein Grund, Wasseranlagerung an die Gasmoleküle anzunehmen, liegt nicht vor, da die Gase keine elektrischen Ionen bilden. Man wird demnach Anhäufung der Gasmoleküle in der Oberflächenschicht annehmen können.

---

[1] P. Lenard, Probleme komplexer Moleküle I. S. 16f.

Zu demselben Entschluß kommt man auf Grund einer von Gibbs durch thermodynamische Überlegungen gefundenen Beziehung[2]), wonach positive Adsorption dann eintritt, wenn die Oberflächenspannung einer Lösung mit steigender Konzentration des gelösten Stoffes sinkt. Der Konzentrationsüberschuß a in der Oberfläche wird dann

$$a = -\frac{c}{R\Theta}\frac{\partial \alpha}{\partial c},$$

worin c die Konzentration im Innern und α die Oberflächenspannung bedeutet. (R die Gaskonstante und Θ die absolute Temperatur.)

Qualitativ ist der Satz gleichbedeutend mit dem von Quincke experimentell gefundenen Satz, daß sich *der* Stoff in der Oberfläche häuft, der die kleinere Oberflächenspannung hat.[3])

Soweit bis jetzt bekannt, dürfte tatsächlich die Oberflächenspannung von Gaslösungen geringer sein als die gasfreier Flüssigkeiten und also positive Adsorption zu erwarten sein. Die Oberflächenspannung des Wassers sinkt bei Sättigung mit Luft vom Atmosphärendruck um 1 v. H.[4]) Diese Änderung stellt sich erst nach heftigem Schütteln des Wassers mit dem Gas ein, die Aufnahme erfolgt also verhältnismäßig langsam. Es dürfte dies vielleicht auch der Grund sein, warum Hr. Lenard keine sofortige Änderung der Oberflächenspannung von mehr als 0,5 v. H. beobachten konnte, wenn man plötzlich Luft zu Wasser im Vakuum zuließ. Hr. Lenard gibt an, daß erst nach Tagen eine Änderung der Oberflächenspannung des ruhig stehenden Wassers eintrat, die man aber auch dem allmählichem

---

1) R. Eötvös, Wied. Ann. 27. S. 448. 1886; P. Lenard, Sitz-Ber. d. Heidelberger Akad. A 18. 1910.

2) J. W. Gibbs, Connecticut Acad. Trans. 3. 1878; Deutsch von W. Ostwald: J. W. Gibbs, Thermodynamische Studien, Leipzig 1892.

3) G. Quincke, Pogg. Ann. 139. S. 1. 1870.

4) A. Kundt, Wied. Ann. 12 S. 538. 1881; Bönnicke, Diss. Münster 1905; Magini, Atti d. R. Accad. dei Lincei 20 I. S. 30. 1911.

Eindringen von Verunreinigungen aus der Luft zuschreiben konnte.

Für den Quinckeschen Satz genügt die Feststellung, daß verflüssigte Gase eine viel kleinere Oberflächenspannung haben als das Wasser.

Noch ein weiterer Grund spricht für positive Adsorption. Nach Überlegungen von Hrn. Lenard[1]) erfolgt die Anreicherung der Oberfläche mit Molekülen, die kleineres Volumen haben, als das der Lösungsmittelmoleküle, viel langsamer, als die Verarmung der Oberfläche an komplexen Molekülen, wie etwa bei den Salzlösungen. Denn bei der Anreicherung müssen erst genügend Moleküle aus dem Innern nachdiffundieren. Hr. Lenard kommt zu dem Ergebnis, daß z. B. Rohrzucker bereits nach 10^{-8} Sekunden sich im Gleichgewicht an einer neu gebildeten Oberfläche befindet, während für den Fall, daß im Wasser die meisten Moleküle die Zusammensetzung H_4O_2 haben, und man die wenigen H_2O-Moleküle als den gelösten Stoff betrachtet, erst nach 10^{-3} Sekunden die Ausbildung des Oberflächengleichgewichts vollendet wäre. Damit steht im Einklang, daß in vorliegender Arbeit bei den Gaslösungen ein Unterschied in der Oberflächenpotentialdifferenz gefunden wurde, je nachdem, ob die Oberfläche bei der Rieselflüssigkeit $^1/_{10}$ Sekunde war, oder bei der Sondenflüssigkeit nur einige $^1/_{1000}$ oder $^1/_{100}$ Sekunden (11, 20). Die früher untersuchten Salzlösungen mit konstantem Luftgehalt zeigten einen solchen Unterschied nicht, weil die stets gashaltigen Lösungen beim Vertauschen derselben keine Änderung wegen des Gases ergeben können. Stets war die mit dem Elektrometer verbundene Oberfläche noch ein wenig vom Endzustand entfernt und alle Potentialdifferenzen sind daher um ein oder zwei Zehntel Millivolt zu klein geworden. Also bei den Gaslösungen langsamere Ausbildung der Doppelschicht als bei den Salzlösungen mit ihren komplexen Ionen. Alle Überlegungen führen demnach zu der Annahme, daß in der Oberfläche erhöhter Gasgehalt herrscht.

22. Die verschiedenen Gase zeigen in bezug auf ihren Einfluß auf die Potentialdifferenz der Doppelschicht deutliche

---

1) P. Lenard, Probl. komp. Mol. II. S. 17ff.

quantitative Unterschiede. Es ist aber schwierig, Beziehungen zu solchen Eigenschaften herauszulesen. Zunächst müßte die wahre Konzentration des Gases in der Oberflächenschicht bekannt sein, aber zu zahlenmäßigen Angaben auf Grund der Betrachtungen in (20), auch nur zur relativen, reichen die Grundlagen nicht aus. Auch besteht eine Schwierigkeit in der notwendigen Unterscheidung zwischen der elektrisch wirksamen Schichtdicke und der „Kapillarschicht“ (18), so daß z. B. bei genügender Kenntnis der Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Gaskonzentration die Anwendung der Gibbsschen Formel nur die Gaskonzentration in einem kleinen oberen Teil der elektrisch wirksamen Schicht angeben würde.

Möglicherweise liegt hierin auch der Grund, weshalb nur die vorher in der Flüssigkeit gelösten Gase wirksam sind, nicht die Gasatmosphäre. Die Adsorption von außen bildet zwar schnell eine dünne Gashaut, aber das Einwärtswandern der Gasmoleküle in tiefere Schichten ist durch die Volumkräfte erschwert. Der Hauptdiffusionswiderstand beim Eintritt eines Gases in eine Flüssigkeit läge dann in der äußersten Molekülschicht.

Eine Beziehung zur Dielektrizitätskonstanten der Gase scheint zu bestehen. Denn Stickstoff und Wasserstoff sind ziemlich gleich konzentriert (nach der gewöhnlichen Löslichkeit). Wasserstoff hat aber eine viel kleinere Dielektrizitätskonstante und hat vielleicht deshalb weniger Einfluß auf die Potentialdifferenz der Doppelschicht.

23. Die drei untersuchten Alkalichloride haben ebenfalls einen geringen spezifischen Einfluß auf die Gaswirkung. In Lithiumchloridlösungen sind die Änderungen des Potentialgefälles durch das gelöste Gas deutlich kleiner als in Lösungen von Kalium- oder Natriumchlorid (12). Vielleicht ist bei Anwesenheit von LiCl die Adsorption der Gase an der Oberfläche geringer, weil die Lithiumionen viel Wasser angelagert haben, welches dann für die Gaslöslichkeit ausscheidet. Bei stärker konzentrierten Salzlösungen macht sich dies sogar für die gewöhnliche Gaslöslichkeit deutlich bemerkbar und man hat versucht, daraus die Zahl der an ein Ion angelagerten Wassermoleküle zu berechnen.[1])

---

[1]) W. Manchot, Ztschr. für anorg. Chem. 141. S. 45. 1924.

In welcher Weise die Gase die Änderung des Oberflächenpotentials hervorrufen, ist unbekannt. Es mag sein, daß sie lediglich den Elektronenübertritt in dem primären Oberflächenfeld des reinen Wassers begünstigen[1]) und dadurch die Ladungsdichte erhöhen.

Zusammenfassung

1. Die Kenntnis über den Sitz der Doppelschicht wird besprochen (1—5). Die Bestimmung der Potentialdifferenz der Doppelschicht bietet ein Mittel zu erneuter Untersuchung des Gaseinflusses (6).

2. In Wasser gelöste Gase (N_2, O_2, H_2) bilden keine Ionen. Sie ändern auch nicht das Leitvermögen von Elektrolyten. Es tritt an der Grenze einer gashaltigen und einer entgasten Lösung kein durch das Gas bedingtes Diffusionspotential auf (8).

3. Die Potentialdifferenz der elektrischen Doppelschicht an der Oberfläche wäßriger, verdünnter Alkalichloridlösungen wird durch das angrenzende Gas nicht beeinflußt (11).

4. Die gelösten Gase erhöhen die Potentialdifferenz der Doppelschicht (12).

5. Die Erhöhung hängt von der Elektrolytkonzentration ab (13).

6. Die Gaswirkung hat eine deutliche Ausbildungszeit (12, 20).

7. Die Potentialdifferenz der Doppelschicht wird für gasfreie Lösungen neu bestimmt. Der Gasgehalt bedingt ein additives Zusatzpotential (16, 17).

8. Die Vorstellung über die Anordnung der elektrischen Ladung in der Doppelschicht wird erweitert. Die elektrische Doppelschicht und die „Kapillarschicht" unterscheiden sich durch ihre Dicke (18).

9. Das aus dem Gasraum adsorbierte Gas bildet zunächst nur eine elektrisch unwirksame „Kapillarschicht" (19, 22).

10. Die in der Flüssigkeit vorher gelösten Gase werden an der Oberfläche positiv adsorbiert, wobei auch die dickere elektrische Doppelschicht verändert wird (20, 21).

---

[1]) A. **Bühl**, Ann. d. Phys. 83. S. 1220. 1927.

(Eingegangen 1. Oktober 1928)

2. *Über den elementaren Vorgang der Emission und Absorption des Lichtes;*

von J. Stark

Inhalt: 1. Grundzüge des neuen Bildes. — 2. Der zeitliche Verlauf des elementaren Vorganges der Lichtemission. — 3. Fälle der Lichtemission durch Kathodenstrahlen. — 4. Fälle elementarer Absorption

---

1. Grundzüge des neuen Bildes

Soweit in den vergangenen Jahrzehnten theoretischen Abhandlungen über die Emission und Absorption des Lichtes überhaupt eine anschauliche Vorstellung über den elementaren Vorgang in diesen Erscheinungen zugrunde gelegt wurde, war es, bis in die letzte Zeit, das Bild der Koppelung einer räumlich divergent verlaufenden Welle mit einem beschleunigten Elektron (schwingenden elektrischen Dipol). Wer mit den experimentellen Untersuchungen, welche einen Schluß auf den elementaren Vorgang der Umformung der Lichtenergie ziehen lassen, vertraut ist, hat heute erkannt, daß jenes Bild nicht der Wirklichkeit entspricht. In meiner Schrift über die Atomstruktur und Atombindung[1]) habe ich ein neues Bild von dem elementaren Vorgang der Lichtumformung entworfen, welches die bisherige Erfahrung über die Emission und Absorption des Lichtes zwanglos in sich aufnimmt. Aufgabe der vorliegenden Mitteilung ist es, dieses Bild weiter auszuführen und es zur Deutung einer Reihe von Erfahrungen anzuwenden.

Zunächst seien die wesentlichen Züge des neuen Bildes von dem elementaren Vorgang der Lichtumformung hervorgehoben. Nach ihm ist die Lichtenergie raumzeitlich in individuellen Körpern (Lichtwirbeln) angeordnet; deren Energie wird durch das Produkt aus ihrer Frequenz und der Planck-

---

1) J. Stark, Atomstruktur und Atombindung. Polytechnische Buchhandlung A. Seydel, Berlin 1928.

schen Konstante h gegeben. Ferner werden nach ihm jedem Elektron in einem Atom bestimmte Gleichgewichtslagen und damit für diese bestimmte Werte der an ihm sitzenden Energie zugewiesen; das Elektron selbst wird aufgefaßt als raumzeitliche individuelle Anordnung von Energie bestimmter Frequenz (Quantenwirbel). Von der Energie E des Elektrons kann sich ein Teil in der Form eines Lichtwirbels abtrennen und danach als selbständiges Individuum auftreten; dies geschieht, wenn das Elektron gegenüber seinem Atomion in eine Gleichgewichtslage von bestimmter Energie E_g sich begibt und dabei in einer Reaktion mit seinem Atomion den Energieüberschuß $E - E_g$ in Form eines Lichtwirbels von der Frequenz $n = \frac{E - E_g}{h}$ von sich fortstößt (elementare Emission). Umgekehrt kann die Energie eines Lichtwirbels wieder restlos in das Feld eines Quantenwirbels überströmen und dessen Energie um den Betrag $h\,n$ vermehren, indem das Elektron bei seiner ablenkenden Einwirkung auf den Lichtwirbel und bei der Übernahme von dessen Energie seine Gleichgewichtslage (Energie E_g) in der Atomstruktur gegenüber seinem Atomion verläßt und mit der Energie $E_g + h\,n$ eine Bewegung von seiner Gleichgewichtslage weg beginnt (elementare Absorption).

Für das Verständnis des elementaren Vorganges der Umformung der Lichtenergie ist die Beachtung folgender Punkte wichtig. In diesem Vorgang treten nicht allein das Elektron und der Lichtwirbel miteinander in Wechselwirkung, sondern an dieser ist noch ein dritter Körper, das dem Elektron gegenüberstehende positive Atomion, beteiligt. Und sowohl die Emission wie die Absorption eines Lichtwirbels ist unmittelbar mit einer Gleichgewichtslage eines Elektrons gegenüber seinem Atomion verknüpft, insofern diese eine bestimmte Energie dem Elektron vorschreibt; das Elektron kann in der Gleichgewichtslage nicht zur Ruhe kommen, ohne zuvor durch Abstoßung seiner überschüssigen Energie in der Form eines Lichtwirbels seine Energie der Gleichgewichtslage angepaßt zu haben; und es kann bei der Absorption eines Lichtwirbels dessen Energie nicht an sich halten, ohne seine Gleichgewichtslage zu verlassen.

Das neue Bild von dem elementaren Vorgang der Umformung der Lichtenergie nimmt, soweit ich es geprüft habe, die bekannten Fälle von Emission und Absorption des Lichtes in sich auf. Unter ihnen ist der bekannteste und wichtigste *der Fall der „Eigenschwankung“;* er liegt dann in der Emission vor, wenn das Elektron von einer energiereicheren (höheren) Gleichgewichtslage E_{g_o} nach einer energieärmeren (tieferen) Lage E_{g_n} schwankt und beim Einspringen in diese einen Lichtwirbel von der Frequenz $n = \frac{E_{g_o} - E_{g_n}}{h}$ abstößt. Der Fall einer Eigenschwankung liegt dann in der Absorption vor, wenn das Elektron in einer Gleichgewichtslage einen Lichtwirbel absorbiert, dessen Energie gerade ausreicht, um es in eine höhere Gleichgewichtslage zu heben.

Das im vorstehenden gebrauchte Wort Gleichgewichtslage bedarf noch einer Bemerkung. Der einfachste Fall einer Gleichgewichtslage des Elektrons in der Atomstruktur liegt dann vor, wenn sowohl der Mittelpunkt wie die Achse des Elektrons in bezug auf ein mit dem Atomkern fest verbundenes Achsensystem ruht. Das Wort Gleichgewichtslage soll aber auch den Fall umfassen, daß der Mittelpunkt oder die Achse des Elektrons in bezug auf ein solches Achsensystem eine stationäre Bewegung ausführt, wenn nur diese konservativ ist, also die an dem Elektron sitzende Energie ungeändert läßt.

2. Der zeitliche Verlauf des elementaren Vorganges der Lichtemission

An dem elementaren Vorgang der Lichtemission lassen sich drei Akte unterscheiden. Wir führen im nachstehenden diese Unterscheidung durch für den Fall der Eigenschwankung an einem Atom, also für den Fall der Emission einer für das Atom charakteristischen Spektrallinie.

In diesem Falle befindet sich ein Elektron des Atoms anfänglich in einer höheren Gleichgewichtslage innerhalb der Atomstruktur; die Zeitdauer („Ruhezeit“), während welcher es in einer solchen Lage stationär sich aufhält oder „ruht“, ist unbestimmt und hängt von den Zufälligkeiten der äußeren Einwirkungen auf das Elektron ab. Der erste Akt der

Emission setzt ein, wenn das Elektron durch eine äußere Einwirkung so aus seiner anfänglichen Gleichgewichtslage geworfen wird, daß es nach einer energetisch tieferen Gleichgewichtslage zu fallen oder schwanken beginnt. Diese Schwankungsbewegung findet ihren Abschluß in unmittelbarer Nähe einer tieferen Gleichgewichtslage. Hier setzt sich der erste Akt der Emission im zweiten fort, nämlich in der Ablösung eines Lichtwirbels aus dem Energiefelde des Elektrons („Umformung“ der Wirbelenergie). Und dieser Akt setzt sich fort im dritten und letzten Akt der elementaren Emission, nämlich in einer Wechselwirkung („Ablenkung“) zwischen dem neu gebildeten Lichtwirbel und dem an seine neue Gleichgewichtslage gebundenen Elektron; am Ende dieses Aktes ruht das Elektron in seiner Gleichgewichtslage und der emittierte Lichtwirbel läuft mit Lichtgeschwindigkeit in einer ausgezeichneten Richtung von seinem Erzeugeratom fort.

Die Zeitdauer der Ablösung des Lichtwirbels von dem Energiefelde eines Elektrons im Falle der Emission und die entsprechende Zeitdauer bei der Umkehrung dieses Vorganges, also die Zeitdauer der vollständigen Übernahme der Energie eines Lichtwirbels in das Feld eines Elektrons sei im folgenden „Umformzeit“ genannt. In einer kürzlich erschienenen Mitteilung[1]) habe ich aus der atomistischen Konstitution der Lichtenergie gefolgert, daß die Umformzeit im elementaren Vorgang der Lichtemission unabhängig von dem Erzeugeratom von der Größenordnung der Periode des Lichtwirbels ist.

Die Zeitdauer der Wechselwirkung zwischen einem Atom und dem von ihm erzeugten Lichtwirbel am Ende der Umformung bei der Emission und die entsprechende Zeitdauer bei der Absorption, also die Zeitdauer der Wechselwirkung zwischen einem Lichtwirbel und einem Atom bis zum Beginn der Übernahme seiner Energie in ein Elektronfeld des Atoms sei im folgenden „Ablenkzeit“ genannt. Es ist zu vermuten, daß die Ablenkzeit durch die Eigenart eines Atoms und seiner Eigenschwankungen bestimmt wird und zwischen einem Wert von der Größenordnung der Periode und einem Vielfachen derselben variiert.

---

1) J. Stark, Ann. d. Phys. 86. S. 1037. 1928.

Die Zeitdauer, während welcher ein Elektron bei einer Eigenschwankung zwischen zwei Gleichgewichtslagen im Falle der Emission oder der Absorption unterwegs ist, sei im folgenden Schwankungszeit genannt. Diese Bezeichnung halte ich für treffender als die in meiner Atomstrukturschrift benutzte Bezeichnung „Verweilzeit“. In dieser Schrift habe ich bereits darauf hingewiesen, daß die Schwankungszeit entsprechend der Verschiedenheit der Schwankungswege zwischen zwei Gleichgewichtslagen variiert. Was die Größenordnung der Schwankungszeit betrifft, so kann man vermuten, daß sie erheblich höher als die Umformzeit, also als die Periode des Lichtwirbels liegt. Wie im folgenden gezeigt wird, ist sie im Falle der Emission der Wasserstofflinie H_γ von der Ordnung 10^{-9} Sekunden.

Zwecks Ermittlung der *Größenordnung der Schwankungszeit im Falle der Serienlinien des Wasserstoffs* kann man folgende Überlegungen und Beobachtungen anstellen.

Die Änderung der Frequenz von Spektrallinien durch die Wirkung eines über die emittierenden Atome gelegten elektrischen Feldes erklärt sich auf Grund unseres Bildes von dem elementaren Vorgang der Lichtemission in folgender Weise. Durch die Wirkung des elektrischen Feldes werden die Gleichgewichtslagen der Elektronen eines Atoms und damit die zugeordneten Energiewerte der Elektronen um bestimmte Beträge geändert. Es wird darum im allgemeinen auch der Unterschied ΔE_g der zwei Gleichgewichtslagen, zwischen welchen die zugeordnete Eigenschwankung für die Emission einer Spektrallinie erfolgt, durch das elektrische Feld von dem Betrag $(\Delta E_g)_0$ auf den Betrag $(\Delta E_g)_e$ geändert. Es trifft also das Elektron in der unteren Gleichgewichtslage außerhalb des Feldes mit dem Energieüberschuß $(\Delta E_g)_0$ ein und emittiert beim Eintritt in sie einen Lichtwirbel von der Frequenz

$$n = \frac{1}{h}(\Delta_g)_0 \,.$$

Im elektrischen Feld dagegen trifft es an der unteren Gleichgewichtslage mit dem Energieüberschuß $(\Delta E_g)_e$ ein und emittiert beim Eintritt in sie einen Lichtwirbel von der Frequenz

$$n = \frac{1}{h}(\Delta E_g)_e \,.$$

Die Frequenzänderung durch das elektrische Feld beträgt also

$$\Delta n = \frac{1}{h}\left[(\Delta E_g)_e - (\Delta E_g)_o\right].$$

Es ist nun folgende Erscheinung möglich. Ein Elektron tritt eine Eigenschwingung an, wenn über ihm und seinem Atom noch das äußere elektrische Feld liegt; es geht also von einer elektrisch deformierten Gleichgewichtslage aus. Während des ersten Teiles der Schwankungsbewegung des Elektrons soll das elektrische Feld auch weiter über dem Elektron und seinem Atomion liegen bleiben. Danach aber soll das Feld in einer Zeit, die kurz ist im Verhältnis zur ganzen Schwankungszeit, fortgenommen werden und das Elektron den Rest seiner Schwankungsbewegung ohne die Einwirkung des äußeren elektrischen Feldes ausführen, also die untere Gleichgewichtslage im normalen, undeformierten Zustand treffen. Der Energieüberschuß, mit welchem es in diesem Falle an der unteren Gleichgewichtslage eintrifft und welcher beim Übertritt in sie als Lichtwirbel emittiert wird, liegt offenbar zwischen dem Energieüberschuß mit Feld und dem Überschuß ohne Feld und ebenso liegt die Frequenz des an der unteren Gleichgewichtslage emittierten Lichtwirbels zwischen der Frequenz mit Feld und der Frequenz ohne Feld.

Die vorstehende Überlegung kann man durch folgenden Versuch prüfen. Man läßt Wasserstoffkanalstrahlen aus einem verhältlich starken elektrischen Feld in ein Raumgebiet von viel kleinerer Feldstärke oder von der Feldstärke Null übertreten und beobachtet nebeneinander die Frequenzen der Emission im Feld und der Emission im feldfreien Gebiet. Wenn dann die Schwankungszeit größer ist als die Zeitdauer für den Übertritt aus dem feldstarken in das feldfreie Gebiet, so wird man hier für die Eigenschwankungen, welche zum Teil in dem einen, zum anderen Teil in dem anderen Raumgebiet verliefen, im feldfreien Gebiet Frequenzen beobachten, welche zwischen der Frequenz im Feld und der Frequenz ohne Feld liegen und dieser um so mehr sich nähern, je kürzer der Bruchteil der Schwankungszeit ist, während dessen die Schwankungsbewegung im elektrischen Feld erfolgte.

Versuche von der vorstehenden Art haben nun H. Rausch von **Traubenberg**, **M. Bloch** und **R. Gebauer**[1]) nach einer von **Rausch von Traubenberg** angegebenen Methode angestellt. Sie ließen nämlich Wasserstoffkanalstrahlen aus dem elektrischen Feld unmittelbar vor der Kathode in einen feldfreien Schlitz unterhalb der Kathodenoberfläche übertreten und beobachteten die Lichtemissionen im feldstarken Gebiet vor der Kathodenoberfläche und im feldfreien Schlitz unter ihr. **Rausch von Traubenberg** und **Gebauer** haben das von ihnen für die Linie H_γ (p-Schwingungen) erhaltene Resultat in der hier wiedergegebenen Fig. 1 mitgeteilt. In ihrem unteren Teil zeigt diese Figur acht Komponenten der Linie, welche in dem Feld vor der Kathode erscheinen; der obere Teil zeigt die Emission in dem feldfreien Schlitz unterhalb der Kathodenoberfläche und zwar in der Mitte die elektrisch unbeeinflußte Linie, welche solchen Eigenschwankungen entspricht, die vollständig außerhalb des elektrischen Feldes, sei es an bewegten oder an ruhenden H-Atomen erfolgten. Neben dieser unbeeinflußten Linie erscheinen im oberen Teil der Figur lichtschwache Fortsätze der stärksten H_γ-Komponenten im feldfreien Raumgebiet des Schlitzes, und zwar wird in ihnen der Abstand von der unbeeinflußten Linie, also die Frequenzänderung, mit wachsendem Abstand von der Kathodenoberfläche kleiner. Es liegt nahe, das Auftreten dieser Fort-

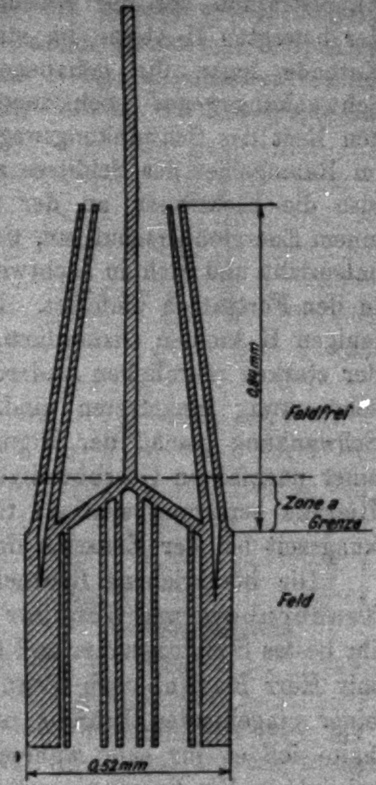


Fig. 1

---

[1] H. **Rausch von Traubenberg**, Phys. Ztschr. **25**. S. 607. 1924; **M. Bloch**, Ztschr. f. Phys. **35**. S. 894. 1926; H. **Rausch von Traubenberg** und **R. Gebauer**, Ztschr. f. Phys. **44**. S. 762. 1927.

sätze elektrisch beeinflußter Emission in das feldfreie Gebiet auf Grund der obigen Überlegungen in folgender Weise zu deuten. Wie bekannt ist, erfolgt die Emission der Wasserstoffkanalstrahlen zum Teil von Seite ruhender, zum Teil von Seite bewegter Atome. Dies gilt auch für die Emission der Kanalstrahlen vor der Kathodenoberfläche. An einem Teil der bewegten H-Atome im starken elektrischen Feld vor der Kathode legen die gehobenen Elektronen einen Teil ihres Schwankungsweges noch innerhalb des elektrischen Feldes, den Rest des Schwankungsweges jedoch außerhalb des Feldes im Raumgebiet des Schlitzes zurück; für diese Atome treffen also die Elektronen an der unteren Gleichgewichtslage mit einem Energieüberschuß ein, welcher der verteilten Schwankung entspricht und sich in Lichtwirbel der geänderten Frequenzen in den Fortsätzen umformt. Das Ende der Fortsätze ist denjenigen H-Atomen zuzuordnen, welche angenähert bei Beginn der starken räumlichen Änderung der Feldstärke in die Eigenschwankung eingetreten sind. Sie legten während dieser Schwankung gemäß der Figur einen Weg von 0,84 mm mit einer ungefähren Geschwindigkeit von $9 \cdot 10^7$ cm$\cdot$sec^{-1} zurück. Hieraus berechnet sich als Größenordnung für die Schwankungszeit bei der Emission der Linie H_γ der Wert 10^{-9} Sek.

Die beschriebene Beobachtung der Herren Rausch von Traubenberg und Gebauer erschien mir so wichtig, daß ich ihr bestes Spektrogramm und eine Vergrößerung davon, welche mir Herr Rausch von Traubenberg zur Verfügung stellte, einer eingehenden Prüfung unterwarf. Auf Grund derselben halte ich es für sehr wahrscheinlich, daß die von ihnen beschriebene Erscheinung reell ist und nicht durch optische Fehler vorgetäuscht ist. In dieser Auffassung werde ich durch Beobachtungen verstärkt, welche ich selbst vor 10 Jahren machte. Ich ließ nämlich im Winter 1918/19 von meinem Schüler Brose[1]) in dem von mir damals geleiteten Greifswalder Institut die Lichtemission der H-Kanalstrahlen unmittelbar vor der Kathode des Glimmstromes zu dem Zweck untersuchen, aus der elektrischen Aufspaltung der Linie H_γ den räumlichen Verlauf der elektrischen Feldstärke vor der

---

1) E. Brose, Ann. d. Phys. 58. S. 731. 1919.

Kathode zu ermitteln. Brose erhielt eine Zerlegung der Linie H_γ, deren äußere Kontur in der schematischen Fig. 2 durch Schraffierung dargestellt ist. Aus ihr ist ersichtlich, daß von der Kathode weg auf einer kurzen Strecke (nach Brose 0,1 bis 0,5 mm) die elektrische Feldstärke erst rasch bis zu einem Maximum ansteigt und danach wieder langsam abfällt. Beim Studium der besten Broseschen Spektrogramme fiel mir auf, daß in dem Gebiet unmittelbar vor der Kathode, in welchem auf kurzer Strecke die Feldstärke ansteigt, die Kontur der äußeren Komponenten von H_γ nicht scharf war, sondern nach der Kathode zu einem lichtschwachen Fortsatz zeigte, wie er in der Fig. 2 durch Punktierung schematisch dargestellt ist. Damals hielt ich es für möglich, daß diese lichtschwachen Fortsätze dadurch verursacht seien, daß nahe an der Kathode in einem Querschnitt senkrecht zur Achse des Kanalstrahlenbündels die Feldstärke für einen Teil der Lichtemission nicht homogen gewesen sei. Heute, nach dem Studium des Spektrogramms der Herren Rausch von Traubenberg und Gebauer, halte ich jene Deutung für falsch und erkenne in den beschriebenen Fortsätzen elektrisch beeinflußter Lichtemission in das Gebiet kleinerer Feldstärke die von Rausch von Traubenberg und Gebauer beobachtete neue Erscheinung.

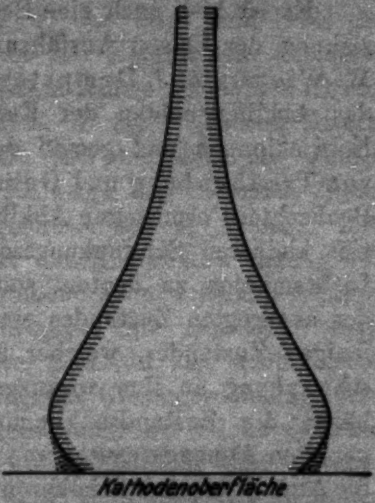


Fig. 2

Die Schwankungszeit, welche sich aus den Angaben der genannten Beobachter angenähert berechnen läßt, bezieht sich auf die H-Linie H_γ. Es wird eine interessante Aufgabe sein, nach der Methode von Rausch von Traubenberg die Schwankungszeiten für die Linien H_α und H_β zu ermitteln. Da innerhalb einer Serie für die aufeinanderfolgenden Glieder der räumliche Abstand der höheren Gewichtslagen von der gemeinsamen tieferen Gleichgewichtslage mit wachsender Gliednummer zunimmt, so ist zu erwarten, daß *die Schwankungszeit entlang einer Serie mit wachsender Gliednummer zunimmt.* Diese Erwartung dürfte sich in einer Erscheinung[1]) bestätigt finden, welche ich bereits vor längerer Zeit beobachtete. Ich ließ nämlich Kanalstrahlen auf die Atome eines Gases oder festen Körpers auffallen und beobachtete Fortsätze der an den gestoßenen Atomen auftretenden Emission von der Auftreffstelle weg. Die Länge dieser Fortsätze nahmen bei Wasserstoff, Helium und Lithium mit wachsender Gliednummer entlang einer Serie zu.

Es ist hier noch eine Bemerkung anzufügen über die Beziehung der obigen Ausführungen zu den Beobachtungen von W. Wien[2]), A. J. Dempster[3]) und H. Kerschbaum[4]) über das Abklingleuchten der Kanalstrahlen. Gemäß den obigen Entwicklungen und gemäß den Beobachtungen von Rausch von Traubenberg und Gebauer sind die von den genannten Beobachtern ermittelten Abklingzeiten nicht im Sinne der sehr viel kleineren Schwankungszeit im elementaren Vorgang der Lichtemission zu deuten, sondern als Zeiten der Abklingung des angeregten Zustandes eines Atomaggregates, nämlich desjenigen Zustandes, welcher am einzelnen Atom einer Eigenschwankung an ihm vorausgeht. Wie leicht verständlich ist, hängt die Zustandsabklingung eines für Lichtemission angeregten Atomaggregates von den störenden Einwirkungen auf die Atomelektronen in höheren Gleichgewichtslagen ab und kann dementsprechend in weiten Grenzen variieren. Sie kann sich bei Beobachtung an verschiedenen Linien einer Serie zeitlich gleich schnell verlaufend ergeben, da die für die Linien verschiedenen Schwankungszeiten gegenüber der Abklingzeit des ihnen gemeinsamen angeregten Zustandes verschwindend klein sind.

3. Fälle der Anregung von Lichtemission durch Kathodenstrahlen

Im nachstehenden soll kurz gezeigt werden, welche Folgerungen über die Anregung von Lichtemission durch

---

[1]) J. Stark, Ann. d. Phys. 49. S. 731. 1916.

[2]) W. Wien, Ann. d. Phys. 60. S. 597. 1919; 66. S. 229. 1920; 73. S. 483. 1924; 83. S. 1. 1927.

[3]) A. J. Dempster, Astrophys. Journ. 57. S. 193. 1923.

[4]) H. Kerschbaum, Ann. d. Phys. 79. S. 465. 1926; 83. S. 287. 1927. 84. S. 930. 1927.

Kathodenstrahlen aus dem neuen Bild von dem elementaren Vorgang der Lichtemission sich ergeben.

Beim Stoß eines Kathodenstrahles auf ein Atom treten in den meisten Fällen drei Körper in Wechselwirkung, das stoßende Elektron, ein ausgezeichnetes Elektron („Atomelektron“), das am Atom anfänglich in einer Gleichgewichtslage sitzt und in erster Linie von dem Stoß betroffen wird, und das diesem gegenüberstehende Atomion. Es sei die Betrachtung zunächst auf diese Fälle beschränkt.

Häufig ist der bekannte Fall, daß nach dem Ende der Wechselwirkung der drei Körper das Kathodenstrahlelektron außer Wirkungsweite des gestoßenen Atoms gekommen ist und das am Atom gestoßene Elektron in einer höheren Gleichgewichtslage als vor dem Stoße sich befindet; als Gleichgewichtslage sei hierbei auch die Lage des ruhenden Atomelektrons im Unendlichen gegenüber seinem Atomion mitgerechnet. Nachdem dieser Akt der Energieübertragung von dem Kathodenstrahl auf das gestoßene Atom vollendet ist, sind folgende *Fälle von Eigenschwankungen am angeregten Atom* möglich. Es kann das gehobene Elektron aus seiner neuen Gleichgewichtslage in seine anfängliche Gleichgewichtslage oder in eine Gleichgewichtslage zurückschwanken, welche zwischen der neuen und der anfänglichen Lage steht, oder wenn zwischen der neuen und der anfänglichen Lage auf Zwischenlagen andere Elektronen sich befinden, kann eines von diesen nach der tieferen Lage des ersten Elektrons schwanken und dieses auf eine dadurch frei gewordene Gleichgewichtslage fallen; dieser letzte Fall liegt bei der Emission der Röntgenlinien der schweren Elemente vor.

Ein weiterer möglicher Fall der Energieübertragung von seiten eines stoßenden Kathodenstrahles auf Atomelektronen besteht darin, daß in der Wechselwirkung der drei Körper, Kathodenstrahlelektron, Atomelektron und Atomion, auf das Atomelektron ein gewisser Betrag von Energie übertragen wird und die Wechselwirkung zum Abschluß kommt, bevor das Atomelektron eine höhere Gleichgewichtslage erreicht hat. Nach Abschluß dieses Stoßaktes läuft das Atomelektron im Atominnern weiter, bis es in einer Gleichgewichtslage nach Abstoßung der für diese Lage überschüssigen Energie zur

Ruhe kommt. Hierbei sind drei Fälle möglich. Erstens kann die auf das Atomelektron im Stoß übertragene Energie gerade so groß sein, daß sie zur Erreichung einer höheren Gleichgewichtslage eben ausreicht; aus dieser kann es dann wie in dem zuvor betrachteten Falle in einer Eigenschwankung auf eine tiefere Gleichgewichtslage zurückfallen.

Zweitens kann die übertragene Energie größer sein als die Energiedifferenz zwischen der anfänglichen Lage und derjenigen höheren Lage, auf welche das gestoßene Atomelektron beim Aufwärtsschwanken trifft. In diesem Falle stößt dann das Elektron beim Eintritt in die höhere Gleichgewichtslage seinen Energieüberschuß in der Form eines Lichtwirbels ab. Da der Energieüberschuß eine kontinuierliche Reihe von Werten innerhalb einer großen Zahl von Emissionseinzelfällen annehmen kann, so reihen sich die in dem betrachteten Falle emittierten Frequenzen in einem kontinuierlichen Spektrum aneinander. Wenden wir die vorstehenden Überlegungen auf die Elektronen der obersten Atomschale unter der Voraussetzung an, daß die Energie des stoßenden Kathodenstrahles nur wenig größer als die Ionisierungsenergie des gestoßenen Atoms ist, so dürfen wir erwarten, daß in diesem Falle *die Emission von Eigenfrequenzen infolge von Eigenschwankungen der obersten Atomelektronen begleitet ist von einer Emission eines kontinuierlichen Spektrums im Ultrarot oder im Anfang des sichtbaren Spektrums.* Es wird Aufgabe sachgemäßer experimenteller Untersuchungen sein, die vorstehende Folgerung zu prüfen.

Drittens kann die in einem rasch verlaufenden Stoß auf ein Atomelektron übertragene Energie kleiner sein als die Energiedifferenz zwischen der anfänglichen Lage des Elektrons und der nächst höheren Gleichgewichtslage. In diesem Falle kann das Elektron die höhere Lage nicht erreichen, sondern muß wieder nach seiner anfänglichen Lage zurückfallen und stößt dann beim Eintritt in sie seine überschüssige Energie, also den im Stoß auf es übertragenen Energiebetrag, als Lichtwirbel ab. Nun kann dieser Energiebetrag innerhalb gewisser Grenzen kontinuierlich variieren und demnach auch die Frequenz des emittierten Lichtwirbels. Wenden wir die vorstehenden Überlegungen auf die obersten Elektronen eines

Atoms an, so dürfen wir erwarten, daß *Kathodenstrahlen, deren Energie etwas kleiner ist als die Energiedifferenz zwischen der tiefsten Lage und den nächst höheren Gleichgewichtslagen der obersten Elektronen eines Atoms, ein Aggregat von Atomen durch ihren Stoß zur Emission eines kontinuierlichen Spektrums etwas unterhalb der Eigenfrequenzen aus den Eigenschwankungen der obersten Atomelektronen veranlassen.* Es ist möglich, daß die Emission des kontinuierlichen Spektrums des Wasserstoffs durch langsame Kathodenstrahlen in der vorstehenden Weise zustande kommt. Wie ich nämlich zeigen[1]) konnte, setzt diese bei steigender Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen etwas vor der Emission von Eigenfrequenzen des Wasserstoffs ein. Es ist Aufgabe experimenteller Untersuchungen, unter dem hier gegebenen neuen Gesichtspunkt nach einem entsprechenden kontinuierlichen Spektrum bei anderen Elementen zu suchen.

In den bisher betrachteten Fällen treten beim Stoß eines Kathodenstrahles auf ein Atom drei Körper in eine Wechselwirkung: das Kathodenstrahlelektron, ein von ihm in erster Linie getroffenes Atomelektron und das diesem gegenüberstehende Atomion. Es ist weiter der Fall möglich, daß noch während der Wechselwirkung dieser drei Körper ein Lichtwirbel gebildet wird und als vierter Körper in die Wechselwirkung eintritt. Es kann nämlich das stoßende Kathodenstrahlelektron an das gestoßene Atomelektron so viel Energie abgeben, daß ihm dieses seine Gleichgewichtslage räumen muß und von dem Atom mit einer mehr oder minder großen Geschwindigkeit fortfliegen kann, und danach kann das Kathodenstrahlelektron in die geräumte Gleichgewichtslage des fortgestoßenen Atomelektrons eintreten unter Abstoßung seiner für diese überschüssige Energie in der Form eines Lichtwirbels. Der Betrag dieser überschüssigen Energie ist offenbar innerhalb gewisser Grenzen stetig variabel; darum *wird in dem betrachteten Falle ein Kathodenstrahlbündel beim Stoß auf die Atome jedes Elements ein kontinuierliches Spektrum zur Emission bringen können. Dieses Spektrum hat eine obere Frequenzgrenze;* $n = \frac{1}{h}\,\frac{m v^2}{2}$, worin m die Masse, v die anfängliche

---

[1]) J. **Stark**, Ann. d. Phys. 52. S. 255. 1917.

Geschwindigkeit des Kathodenstrahlelektrons bedeutet. So erklärt sich auf Grund unseres neuen Bildes von dem elementaren Vorgang der Lichtemission *der Ursprung des kontinuierlichen Röntgenspektrums.*

Nachdem im vorstehenden mehrere Fälle der Anregung von Lichtemission durch Kathodenstrahlen beleuchtet sind, ist es nicht schwer, in ähnlicher Weise die möglichen Fälle der Anregung von Lichtemission durch Kanalstrahlen sich klar zu machen.

4. Fälle elementarer Absorption

Im nachstehenden werden ausgezeichnete Fälle elementarer Absorption unter der Voraussetzung behandelt, daß an der Wechselwirkung zwischen einem Lichtwirbel, einem Atomelektron und dem diesem gegenüberstehenden Atomion kein weiterer Körper sich beteiligt.

Der elementare Vorgang der Absorption des Lichtes ist die Umkehrung des elementaren Vorganges der Emission. Er setzt also ein mit einer Wechselwirkung („Ablenkung“) zwischen einem Lichtwirbel und einem in einer Gleichgewichtslage sitzenden Atomelektron. Dieser eine gewisse Zeit (Ablenkzeit) dauernde Akt setzt sich, wenn das Lichtwirbelfeld und das Elektronenfeld in entsprechender Weise aufeinander passen, in einer Aufnahme der gesamten Energie des Lichtwirbels in das Elektronfeld („Umformung“) fort; die Zeitdauer dieses zweiten Aktes der Absorption ist wie die entsprechende Zeitdauer in der Emission von der Ordnung der Periode des Lichtwirbels. Schon während der Ablenkung und weiter während des Aktes der Umformung rückt das Atomelektron aus seiner Gleichgewichtslage heraus und wird dann nach vollständiger Übernahme der Energie des Lichtwirbels durch diese weiter von seiner anfänglichen Gleichgewichtslage fortgetragen; es setzt sich der Akt der Umformung fort im dritten Akt der elementaren Absorption, nämlich in einer Schwankung des Atomelektrons nach aufwärts in das Gebiet höherer Gleichgewichtslagen. Entsprechend dem Verlauf dieser Schwankungsbewegung gibt es verschiedene Fälle von elementarer Absorption.

Zunächst sei der am häufigsten vorkommende und der am meisten untersuchte Fall der *selektiven Absorption* betrachtet.

Dieser liegt vor, wenn die Energie des absorbierten Lichtwirbels gerade gleich ist der Differenz zwischen einer höheren Gleichgewichtslage und derjenigen Gleichgewichtslage eines Atomelektrons, in welcher dieses den Lichtwirbel absorbiert. Dann reicht nämlich der absorbierte Energiebetrag aus, um das aus seiner unteren Gleichgewichtslage geschobene Atomelektron in die höhere Gleichgewichtslage zu heben. In dieser angekommen, kann das Elektron kürzer oder länger in ihr stehen bleiben, ohne daß zunächst eine weitere Energieumformung erfolgt. Wird es aber durch eine störende Einwirkung von außen aus ihr geworfen, dann fällt es auf die anfängliche oder auf eine zwischenliegende Gleichgewichtslage zurück und stößt beim Eintritt in sie einen Lichtwirbel ab, dessen Frequenz gleich dem Quotienten aus der durchfallenen Energiedifferenz und der Planckschen Konstante ist. Fällt es auf die anfängliche Lage zurück, so stimmt die Frequenz des emittierten Lichtwirbels überein mit derjenigen des absorbierten Lichtwirbels. Es ist dies der bekannte Fall der selektiven Fluoreszenz infolge von Lichtabsorption, welcher in der Literatur die Bezeichnung Resonanzstrahlung auf Grund einer völlig anderen theoretischen Auffassung führt.

Ein weiterer Fall der elementaren Absorption besteht darin, *daß das Atomelektron, welches einen Lichtwirbel absorbiert hat, im Verfolg seiner Schwankungsbewegung auf eine höhere Gleichgewichtslage trifft und beim Übertritt in diese seinen Energieüberschuß in Form eines Lichtwirbels abstößt.* Unmittelbar an den Abschluß der Schwankungsbewegung infolge der Absorption ist also in diesem Falle eine Lichtemission geknüpft, während bei der selektiven Fluoreszenz (Resonanzstrahlung) infolge einer selektiven Absorption zwischen dem Abschluß der Schwankungsbewegung in einer Gleichgewichtslage und der Emission am Ende einer Rückfallschwankung in die anfängliche Gleichgewichtslage nicht bloß diese Schwankung, sondern auch die von äußeren Umständen abhängige Zeitdauer eingeschaltet ist, während welcher das gehobene Elektron in der oberen Gleichgewichtslage ruht. Ein weiterer wichtiger Unterschied zwischen der selektiven Absorption und dem vorstehendem Fall von Absorption besteht hinsichtlich der Frequenz. Die selektive Absorption beschränkt sich auf eine Frequenz $n_s = \frac{\Delta E_s}{h}$, worin ΔE_g die Energiedifferenz zwischen zwei Gleichgewichtslagen eines Atomelektrons ist. Die hier betrachtete Absorption dagegen kann für die kontinuierliche Reihe von Frequenzen $n_k > \frac{\Delta E_g}{h}$ stattfinden. Dementsprechend ist auch für die unmittelbar an diese Absorption geknüpfte Lichtemission oder Fluoreszenz die Frequenz $n = n_k - \frac{\Delta E_g}{h}$ kontinuierlich variabel. Aus diesem Grunde sei diese Absorption und Fluoreszenz „kontinuierlich“ in Übereinstimmung mit einem bereits eingeführten Sprachgebrauch genannt. Nach meinem Dafürhalten liegt ein Fall der im vorherstehenden charakterisierten *kontinuierlichen Absorption und Fluoreszenz* vor in der von **Raman**[1]) entdeckten Erscheinung der Änderung der Wellenlänge in gewissen Fällen von sogenannter molekularer Zerstreuung des Lichtes. Er liegt aber wahrscheinlich auch vor in Fällen von Fluoreszenz, die schon seit längerer Zeit bekannt sind. So hat L. **Sohncke**[2]) an einer Reihe von klaren Kristallstücken eine schwache polarisierte Fluoreszenz im sichtbaren Spektrum bei Bestrahlung mit intensivem Sonnenlicht beobachtet. Ferner wurde von **Weigert**[3]) an gewissen flüssigen Lösungen festgestellt, daß bei ihnen polarisierte Bestrahlung teilweise polarisierte Fluoreszenz liefert. Das Auftreten von Polarisation ist nämlich insbesondere bei dem oben charakterisierten Fall der kontinuierlichen Fluoreszenz zu erwarten. Denn es ist bei ihr die Lichtemission unmittelbar an den Abschluß der Schwankungsbewegung in die höhere Gleichgewichtslage geknüpft. *Es besteht darum ein bestimmter Zusammenhang zwischen der Achsenlage der absorbierten Lichtwirbel und der Achsenlage der beim Eintritt in die obere Gleichgewichtslage emittierten Lichtwirbel in der Art, daß eine Ordnung in der Achsenlage (Polarisation) der absorbierten Lichtwirbel für ein Atomaggregat ein gewisses Maß von Ordnung der emittierten Lichtwirbel zur Folge hat.* Im Falle der selektiven Absorption und Fluoreszenz wird das Auftreten von Polarisation in der Fluoreszenz dann stark zurückgedrängt oder ganz verhindert, wenn die absorbierenden Atome axial ungeordnet sind und zwischen der Absorption und der Emission ein längeres Verweilen des gehobenen Atomelektrons in der oberen Gleichgewichtslage sich einschaltet und während dieses Verweilens eine ungeordnete Drehung der angeregten Atome erfolgt.

---

[1]) C. V. **Raman** u. H. P. **Krishnan**, Nat. **121**. S. 501. 1928; vgl. G. **Landsberg** u. L. **Mandelstam**, Naturwiss. **16**. S. 557. 1928.

[2]) L. **Sohncke**, Wied. Ann. **58**. S. 417. 1896.

[3]) F. **Weigert**, Verh. d. D. Phys. Ges. **23**. S. 100. 1920; Phys. Ztschr. **23**. S. 232. 1922.

Ein dritter Fall von elementarer Absorption ist derjenige der *lichtelektrischen Absorption.* Es kann nämlich die Energie $h n$ eines Lichtwirbels, welchen ein Atomelektron in einer Gleichgewichtslage absorbiert, größer sein als seine Ionenenergie $E_\infty - E_g = V$, so daß es in der an den Akt der Umformung sich anschließenden Schwankung außerhalb der Wirkungsweite seines Atomions zu steigen und sogar mit einem Rest von kinetischer Energie weiter zu fliegen vermag. Es gilt dann die zuerst von Einstein aufgestellte energetische Beziehung $h n = V + \frac{1}{2} m v^2$. Über diese energetische Gleichung hinaus läßt das neue Bild von der elementaren Umformung der Lichtenergie noch folgende Aussage über den lichtelektrischen Effekt machen. Die an dem frei gewordenen Elektron auftretende Bewegungsgröße ist nicht ausschließlich durch die Bewegungsgröße des absorbierten Lichtwirbels gegeben. Ihr absoluter Betrag ist im allgemeinen größer als derjenige von dieser. Sie entsteht nämlich aus einer Wechselwirkung, an welcher außer dem Lichtwirbel und dem Elektron auch noch das diesem gegenüberstehende Atomion beteiligt ist; durch diese Wechselwirkung mit dem Atomion wird ein Teil der Bewegungsgröße des frei werdenden Elektrons geliefert. Auch die Achsenlage der Bewegungsgröße des Elektrons wird wesentlich durch seine Wechselwirkung mit seinem Atomion bestimmt; entsprechend der Variation der Achsenlage der absorbierenden Atome in einem Aggregat variiert darum auch die Achsenlage der Geschwindigkeiten der frei gewordenen Elektronen.

An letzter Stelle sei *der Fall der „zerstreuenden" Absorption* kurz betrachtet. Es kann ein Atomelektron, wenn es einen Lichtwirbel absorbiert hat und in eine Schwankungsbewegung eingetreten ist, im Verlauf derselben keine höhere Gleichgewichtslage erreichen, weil entweder seine Energie nicht ausreicht oder weil es auf seiner Schwankungsbewegung zufällig keine Gleichgewichtslage trifft. Das Atomelektron muß dann wieder nach seiner anfänglichen Gleichgewichtslage zurückschwanken und beim Eintritt in sie wieder einen Lichtwirbel abstoßen, dessen Frequenz gleich ist derjenigen des zuvor absorbierten Lichtwirbels. Das Endergebnis dieser Art von Absorption ist also, daß an die Stelle des ursprünglichen Lichtwirbels eine gewisse Zeit nach seiner Absorption ein anderer Lichtwirbel von gleicher Frequenz, aber von geänderter Fortpflanzungsrichtung tritt wie im Falle einer Zerstreuung ohne eingeschaltete Absorption. Demgemäß mag für diesen Fall von elementarer Absorption die Bezeichnung „zerstreuende Absorption" angemessen sein.

Wenn in dem vorstehenden und in dem vorausgehenden Abschnitt mehrere Fälle elementarer Emission und Absorption als möglich charakterisiert sind, so soll damit noch nicht gesagt sein, daß sie in einem Atomaggregat auch gleich häufig vorkommen, daß also die Intensitäten der ihnen zugeordneten Frequenzen gleich groß sind. Das Verhältnis der Intensitäten der an einem Atomaggregat auftretenden optischen Frequenzen und das es bestimmende Verhältnis der Häufigkeiten der möglichen Schwankungen von Atomelektronen ist vielmehr variabel und hängt sowohl von der Atomstruktur ab wie von den Arten der äußeren Einwirkungen auf die einzelnen Atome, also von dem statistischen Zustand des Aggregates. An anderer Stelle soll das Intensitätsverhältnis der Eigenfrequenzen eines Atoms auf Grund des neuen Bildes von der elementaren Umformung der Lichtenergie behandelt werden, ferner solche Fälle von elementarer Emission und Absorption, in denen in die Wechselwirkung zwischen einem schwankenden Elektron und seinem Atomion ein weiteres Atom desselben Moleküls oder in einem Zusammenstoß mit ihnen ein fremdes Molekül eintritt; es sind dies die Fälle der photochemischen Wirkung und der wechselseitigen Umformung von Lichtenergie und thermisch-molekularer Energie.

Großhesselohe bei München, September 1928.

(Eingegangen am 21. Oktober 1928)

3. *Weiterer optischer Beitrag zur Erforschung der Atomstruktur des Heliums;*

von J. Stark

In meiner Schrift[1]) „Die Axialität der Lichtemission und Atomstruktur“ habe ich verschiedene Erscheinungen beschrieben, aus denen sich der Schluß ziehen läßt, daß die Struktur der Atome gewisser Elemente eine ausgezeichnete Achse besitzt. Die wichtigste darunter ist die Übereinstimmung zwischen den Serien des Heliums, der Alkalien und alkalischen Erden einerseits und den Serien der Komponenten der Wasserstofflinien in einem elektrischen Felde andererseits. Diese Übereinstimmung zeigt sich in der Zahl und Anordnung und angenähert auch im Intensitätsverhältnis der Serien. Da das Feld Elektron-Atomion des H-Atoms unter der Wirkung eines übergelagerten äußeren elektrischen Feldes eine axiale Struktur hat, dürfen wir das gleiche für das Emissionsfeld Elektron-Atomion der serienanalogen Elemente folgern.

In der gekennzeichneten Beweisführung nimmt mit Recht das Helium eine hervorragende Stelle ein, da es nach dem Wasserstoff die einfachst gebaute Atomstruktur besitzt. Für dieses Element war die Beweisführung zwar eingehend, aber immerhin erstreckte sie sich nur auf seine Orthoserien. Ihre Ausdehnung auf seine Paraserien behielt ich mir bis zur Beibringung neuen experimentellen Materials über sie vor. Nachdem unterdessen Untersuchungen von J. S. Foster[2]) und von Y. Ishida und G. Kamijima[3]) über den Effekt des elektrischen Feldes auf Heliumlinien erschienen sind, kann ich im folgenden unter Heranziehung eigener früherer Untersuchungen[4]) über den gleichen Gegenstand die Zahl und Anordnung der Paraserien des Heliums unter dem Gesichtspunkt der spektralen und strukturellen Analogie behandeln. Ich tue dies nicht, indem ich die Paraserien unmittelbar mit H-Komponentenserien vergleiche, sondern indem ich den Vergleich mit den Orthoserien durchführe. Da diese bereits in meiner Axialitätsschrift in Analogie zu den H-Komponentenserien gesetzt sind, so kann auf Grund hiervon die Analogie zwischen den He-Paraserien und den H-Komponentenserien leicht ersehen werden.

---

[1]) Polytechnische Buchhandlung A. Seydel, Berlin 1927.

[2]) J. S. Foster, Proc. Roy. Soc. 144, S. 47. 1927.

[3]) Y. Ishida u. G. Kamijima, Sc. Pap. of the Inst. of Phys. and Chem. Res. 9 S. 117. 1928.

[4]) J. Stark, Ann. d. Phys. 56. S. 577. 1918.

Im nachstehenden sind diejenigen Serienbezeichnungen gebraucht, welche ich in meiner Axialitätsschrift angewandt habe. In den Figg. 1 und 2 sind in der oberen Hälfte die Linien von Orthoserien nebeneinander gestellt, in der unteren Hälfte die entsprechenden Linien von Paraserien. Innerhalb jeder Figurenhälfte sind übereinander gestellt die parallel schwingende (*pa*) und die senkrecht (*se*) schwingende Komponente, welche die einzelne Linie in einem von oben nach unten gleichmäßig stärker werdenden elektrischen Feld zeigt. Innerhalb jeder Liniengruppe ist durch Strichelung eine „Nullinie“ markiert; von ihr aus ist die Änderung der Wellenlänge auf ihren zwei Seiten mit entgegengesetzten Vorzeichen gezählt[1]); für die Paraserien sind in den Figuren die Vorzeichen der zwei Seiten im Vergleich zu den Orthoserien umgekehrt. Die Figuren sind hinsichtlich der Wellenlängenabstände nur angenähert quantitativ; ebenso stellt in ihnen die Breite der Linien nur angenähert die relative Intensität dar. In beiden Figuren sind für den beabsichtigten Vergleich bei den einzelnen Linien Feinstrukturkomponenten als eine Linieneinheit genommen und in deren Bezeichnung zusammengefaßt.

Dem Vergleich der Ortho- und der Paraserien in der Fig. 1 seien folgende Hinweise vorausgeschickt. In meiner Axialitätsschrift habe ich auf Grund der dort aufgedeckten spektralen Analogie vermutet (S. 26), daß in einem starken elektrischen Feld die nahdiffuse Nebenserienlinie $2p^3 - 3f^3$ auf der violetten Seite der diffusen Nebenserienlinie $2p^3 - 3d^3$

---

[1]) Das Vorzeichen der Änderung der Wellenlänge einer Linie, z. B. $2p - md$, stimmt mit dem Vorzeichen der Änderung der Laufzahl (md) der Linie überein, wenn $\Delta(2p)$ klein gegen $\Delta(md)$ ist.

sichtbar wird. In Feldern von 300000 bis 550000 Volt cm^{-1} haben **Ishida** und **Kamijima** in der Tat eine solche Linie an der Ortholinie $D_2 = 2p^2 - 3d^3$ beobachtet. Die in der Fig. 1 mit F^3 bezeichneten Paralinien sind in der Literatur mit D bezeichnet. Die von mir gewählte Bezeichnung findet ihre Rechtfertigung in der Analogie zwischen den Ortho- und den Paraserien, die nunmehr besprochen werden soll.

Wie die Fig. 1 erkennen läßt, entsprechen die Linien der Paraserie $2P^2 - mP^2$ genau den Linien der Orthoserie $2p^2 - mp^2$.

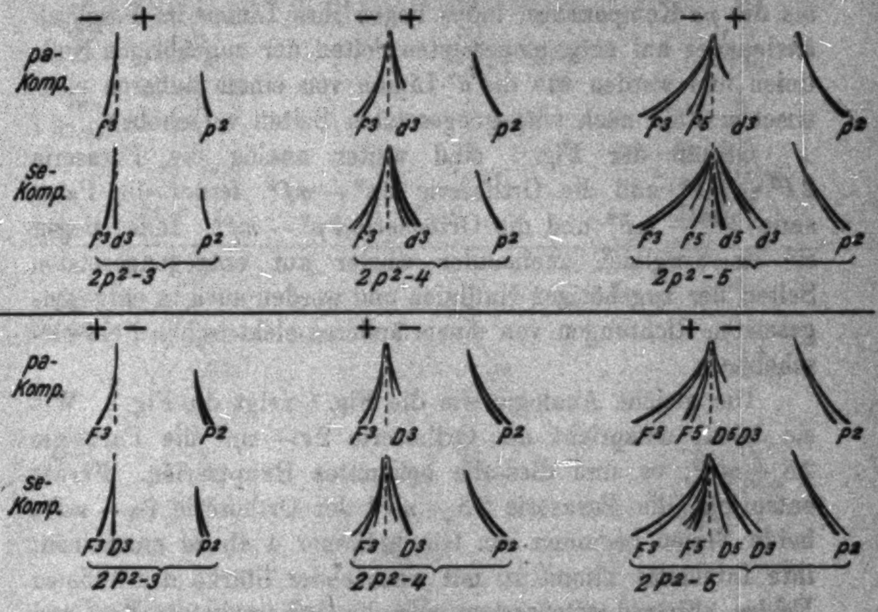

− +
− +
− +
pa-Komp.
F3
p2
F3 d3
p2
F3 F5 d3
p2
se-Komp.
F3 d3
p2
F3 d3
p2
F3 F5 d5 d3
p2
2p²-3
2p²-4
2p²-5
+ −
+ −
+ −
pa-Komp.
F3
P2
F3 D3
P2
F3 F5 D5 D3
P2
se-Komp.
F3 D3
P2
F3 D3
P2
F3 F5 D5 D3
P2
2P²-3
2P²-4
2P²-5

Fig. 1

Beide erscheinen in wahrnehmbarer Intensität erst in einem elektrischen Feld und zwar bei um so kleinerer Feldstärke, je höher die Gliednummer ist. Indes liegen die Ortholinien auf der positiven Seite der Nullinie, die Paralinien dagegen auf der negativen Seite der Nullinie; beide werden von einem äußeren elektrischen Feld weiter nach derjenigen Nullinienseite, auf der sie liegen, also entgegengesetzt zueinander verschoben.

Wie die Fig. 1 weiter lehrt, entsprechen die Linien der Paraserie $2P^2 - mD^3$ den Linien der Orthoserie $2p^2 - md^3$. Beide Serien beginnen mit der Gliednummer 3; bei beiden ist für diese Nummer nur die *se*-Komponente wahrnehmbar; bei beiden geht für die höheren Nummern die Intensität der *pa*-Komponente mit wachsender Feldstärke stark zurück, während die *se*-Komponente intensiv bleibt. Indes erscheinen die Paralinien im Vergleich zu den Ortholinien auf entgegengesetzten Seiten der zugehörigen Nullinien. In dem gleichen Verhältnis zueinander stehen die Paraserie $2P^2 - mD^5$ und die Orthoserie $2p^2 - md^5$; beide erscheinen von der Gliednummer 5 ab; bei beiden ist die *se*-Komponente in starken Feldern intensiver als die *pa*-Komponente; indes liegen ihre Linien im Vergleich zueinander auf entgegengesetzten Seiten der zugehörigen Nullinien und werden wie die d^3-Linien von einem äußeren elektrischen Feld nach entgegengesetzten Seiten verschoben.

Gemäß der Fig. 1 sind weiter analog die Paraserie $2P^2 - mF^3$ und die Orthoserie $2p^2 - mf^3$, ferner die Paraserie $2P^2 - mF^5$ und die Orthoserie $2p^2 - mf^5$. Indes liegen sie im Vergleich zueinander wieder auf entgegengesetzten Seiten der zugehörigen Nullinien und werden auch in entgegengesetzten Richtungen von einem äußeren elektrischen Feld verschoben.

Die gleiche Analogie wie die Fig. 1 zeigt die Fig. 2. Wie sie lehrt, entspricht der Orthoserie $2s - mp^2$ die Paraserie $2S - mP^2$; es sind dies die bekannten Hauptserien. Ferner entspricht die Paraserie $2S - mP^4$ der Orthoserie $2s - mP^4$; beide Serien beginnen von Gliednummer 4 ab zu erscheinen; ihre Intensität nimmt zu mit wachsender Stärke des äußeren Feldes. Ebenso entsprechen sich die Orthoserie $2s - mf^3$ und die Paraserie $2S - mF^3$ sowie die erst von Gliednummer 5 ab erscheinende Orthoserie $2s - mf^5$ und die Paraserie $2S - mF^5$. Die Analogie zwischen den Linien der vier bezeichneten Ortho- und Paraserien ist mit der Eigenschaft behaftet, daß entsprechende Ortho- und Paralinien auf entgegengesetzten Seiten der zugehörigen Nullinien liegen und von einem äußeren elektrischen Feld entgegengesetzt zueinander verschoben werden. Eine Ausnahme von diesem Vorzeichengesetz scheinen die *se*-Komponenten der Linien $2s - mp^4$ und $2S - mP^4$ zu machen. Die Angabe über die zweite Linie stammt von Ishida und Kamijima, die Angabe über die erste Linie von mir. Da ich mit kleiner Dispersion und viel kleinerer Feldstärke arbeitete, halte ich es für möglich, daß meine Angabe irrtümlich ist. Es ist aber auch möglich, daß bei kleiner Feldstärke die Verschiebung tatsächlich das von mir angegebene Vorzeichen, bei großer Feldstärke dagegen das entgegengesetzte Vorzeichen hat; wenn der von Ishida und Kamijima in ihrer Fig. 6 mitgeteilte Kurvenverlauf reell ist, dann findet tatsächlich ein solcher Vorzeichenwechsel der Verschiebung bei wachsender Feldstärke statt.

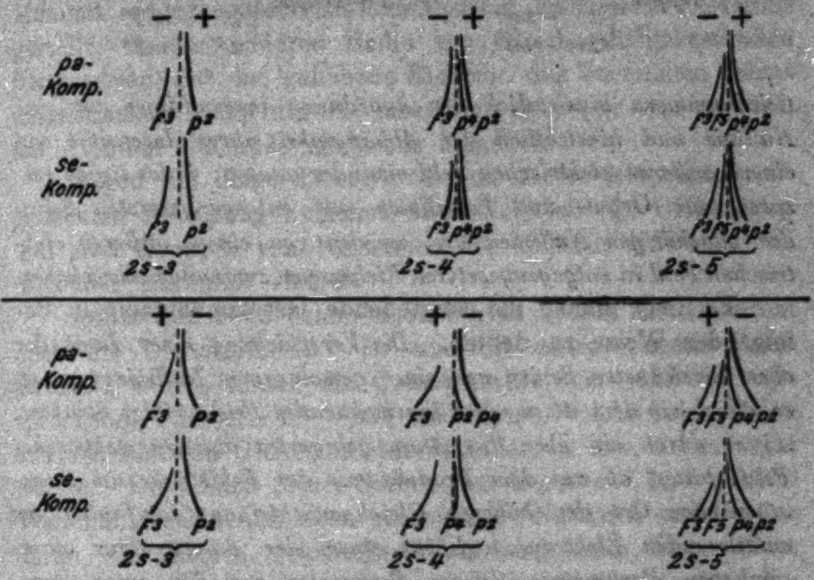

− +
− +
− +
pe-Komp.
F3 p2
F3 p4 p2
F3 F5 p4 p2
se-Komp.
F3 p2
F3 p4 p2
F3 F5 p4 p2
2s-3
2s-4
2s-5
+ −
+ −
+ −
pe-Komp.
F3 p2
F3 p2 p4
F3 F5 p4 p2
se-Komp.
F3 p2
F3 p4 p2
F3 F5 p4 p2
2s-3
2s-4
2s-5

Fig. 2

Die Erscheinung, daß die *se*-Komponente der Linie $2S - mP^4$ nach längeren Wellen durch starke Felder statt wie bei der folgenden Gliednummer 5 nach kürzeren Wellen verschoben wird, hängt vielleicht damit zusammen, daß die Linien $4p^4$ und $5p^4$ der entsprechenden H-Komponentenserie ebenfalls in entgegengesetzten Richtungen von der Nullinie weg durch ein äußeres elektrisches Feld verschoben werden (vgl. Axialitätsschrift Tab. 5).

In den zwei nachstehenden Spalten sind diejenigen Ortho- und Paraserien, welche sich in der beschriebenen Weise entsprechen, einander gegenübergestellt.

Die $2p^3$- und die $2P^3$-Gruppe sowie die 2s- und die 2S-Gruppe der nachstehenden Serien sind für die aufeinander folgenden

$$\begin{array}{ll}
 & \textit{Orthoserien} \\
2p^3\text{-}\textit{Gruppe} & \begin{cases} 2p^3 - mp^3 \\ 2p^3 - md^3 \\ 2p^3 - md^5 \\ 2p^3 - mf^3 \\ 2p^3 - mf^5 \end{cases} \\
2s\text{-}\textit{Gruppe} & \begin{cases} 2s \ - mp^3 \\ 2s \ - mp^4 \\ 2s \ - mf^3 \\ 2s \ - mf^5 \end{cases}
\end{array}
\qquad
\begin{array}{ll}
 & \textit{Paraserien} \\
2P^3\text{-}\textit{Gruppe} & \begin{cases} 2P^3 - mP^3 \\ 2P^3 - mD^3 \\ 2P^3 - mD^5 \\ 2P^3 - mF^3 \\ 2P^3 - mF^5 \end{cases} \\
2S\text{-}\textit{Gruppe} & \begin{cases} 2S \ - mP^3 \\ 2S \ - mP^4 \\ 2S \ - mF^3 \\ 2S \ - mF^5 \end{cases}
\end{array}$$

Gliednummern hinsichtlich der Anordnung ihrer Linien um eine Nullinie und hinsichtlich der Abhängigkeit ihrer Intensität von einem äußeren elektrischen Feld einander analog; indes liegen entsprechende Ortho- und Paralinien auf entgegengesetzten Seiten der zugehörigen Nullinien und werden von einem äußeren elektrischen Feld in entgegengesetzten Richtungen zueinander verschoben.

Es liegt nahe, die vorstehende Gesetzmäßigkeit in der folgenden Weise zu deuten. *Die Verschiebung einer Linie der oben bezeichneten Serien von einer gemeinsamen Nullinie weg, sei es durch ein dem Atom selbst innewohnendes Feld axialer Struktur, sei es durch ein über das Atom gelagertes äußeres elektrisches Feld, hängt ab von dem Produkt aus der Feldstärke am inneratomischen Ort der höheren Gleichgewichtslage (Laufzahl) des emittierenden Elektrons und aus einem der Atomstruktur eigentümlichen Parameter. Dieser Parameter hat für einen Para-Gleichgewichtszustand des Systems He-Atomion-Elektron das entgegengesetzte Vorzeichen wie für den entsprechenden Orthozustand. Beschreibt der Parameter z. B. eine Drehbewegung am Elektron, so hat diese für einen jeden Orthozustand und für den entsprechenden Parazustand entgegengesetzte Vorzeichen.*

Die vorstehende Deutung ist im Einklang mit dem Bilde, das ich an anderer Stelle¹) von der Struktur des He-Atoms entworfen habe. Nach ihm stehen sich im He-Atom in einer ausgezeichneten Achse durch den Atomkern die zwei Oberflächenelektronen gegenüber; ein jedes von ihnen besitzt infolge einer Drehbewegung ein magnetisches Moment. Im energetisch

---

1) J. Stark, Atomstruktur und Atombindung, Polytechnische Buchhandlung A. Seydel, Berlin 1928. Vgl. ferner: J. Stark, Ann. d. Phys. 86. S. 530. 1928.

tiefsten Gleichgewichtszustand $1S$ des He-Atoms hat das magnetische Moment des einen Elektrons entgegengesetztes Vorzeichen zu dem Moment des anderen Elektrons. Von diesem tiefsten Zustand weg kann das eine Elektron gegenüber dem Atomrest (Atomion) in zwei Reihen höherer Gleichgewichtszustände durch Energiezufuhr von außen gehoben werden; in der einen Reihe (Paraserien) behält das gehobene Elektron sein magnetisches Moment entgegengesetzt zu dem Moment des zweiten Elektrons gestellt; in der anderen Reihe von Gleichgewichtszuständen (Orthoserien) hat das gehobene Elektron das Vorzeichen seines magnetischen Momentes in bezug auf dasjenige des zweiten, am Atomion sitzenden Elektrons umgekehrt.

Gegen die obige Deutung der in dieser Mitteilung aufgedeckten Beziehung zwischen zwei Gruppen von Orthoserien und zwei Gruppen von Paraserien des Heliums läßt sich nun folgender Einwand erheben.

Außer den oben behandelten Serien besitzt das He-Atom noch die Orthoserie $2p - ms$ und die entsprechende Paraserie $2P - mS$, ferner die Orthoserie $2s - ms$ und die entsprechende Paraserie $2S - mS$, also Serien, welche beim Fallen aus den höheren Gleichgewichtszuständen ms bzw. mS emittiert werden. Die Linien dieser Orthoserien liegen auf der positiven Wellenlängenseite der oben eingeführten Nullinien und werden durch ein äußeres elektrisches Feld auch nach dieser Seite verschoben. Gemäß der aufgedeckten Beziehung zwischen den oben behandelten Ortho- und Paraserien sollte man erwarten, daß die Linien der Paraserien $2P - mS$ und $2S - mS$ auf der entgegengesetzten (negativen) Seite der zugehörigen Nullinie erscheinen und durch ein äußeres elektrisches Feld nach dieser entgegengesetzten Seite verschoben werden. Dies ist aber in Wirklichkeit nicht der Fall; vielmehr liegen die Linien dieser mS-Paraserien wie diejenigen der entsprechenden Orthoserien auf der positiven Wellenlängenseite der zugehörigen Nullinie und werden durch ein elektrisches Feld auch nach dieser Seite verschoben. Es ist möglich, daß sich dieses abweichende Verhalten der mS-Paraserien in folgender Weise erklärt.

Bei der Deutung der aufgedeckten Gesetzmäßigkeit in der Analogie von Ortho- und Paraserien wurde oben angenommen, daß eine lineare Beziehung zwischen der Änderung der Laufzahl einer Linie und dem Produkt aus der sie ändernden Feldstärke und aus einem dem emittierenden Elektron eigentümlichen Parameter besteht. Diese lineare Beziehung ist indes in den meisten Fällen wohl nur in erster Annäherung richtig. In der Tat weichen nach den Angaben von Ishida und Kamijima die Kurven Linienverschiebung–Feldstärke für große Werte der Feldstärke merklich von Geraden ab. Es ist demnach wahrscheinlich, daß die Änderung der Laufzahl einer Linie nicht bloß eine lineare, sondern daneben noch eine quadratische Funktion des Produktes aus Feldstärke und Elektronparameter ist. Das quadratische Glied in dieser Funktion mag positives oder negatives Vorzeichen haben; auf alle Fälle verschwindet aber in dem quadratischen Glied infolge der Quadrierung sowohl das Vorzeichen der Feldstärke wie dasjenige des Atomparameters. Überwiegt das quadratische Glied erheblich das lineare Glied, so wird das Vorzeichen der Änderung der Laufzahl einer Linie nicht mehr durch das Vorzeichen des Elektronparameters bestimmt. Trifft die vorstehende Überlegung für die *ms*- und für die *mS*-Serien zu, so ist zu erwarten, daß für Linien dieser Serien die Beziehung zwischen Verschiebung und elektrischer Feldstärke besonders stark von der Linearität abweicht. Dies ist gemäß den Beobachtungen von Ishida und Kamijima tatsächlich der Fall.

Großhesselohe bei München, Oktober 1928.

(Eingegangen 30. Oktober 1928)

4. *Die Diffusion nicht-kugelförmiger Teilchen;*
*von **Richard Gans***

Es dürfte von Interesse sein, die Diffusion nicht-kugelförmiger Teilchen in einem Lösungsmittel zu studieren, da das quantitative Studium des Vorgangs es gestatten wird, Größe und Gestalt der diffundierenden Partikeln zu bestimmen. Damit bietet sich ein neues Mittel für die Kolloidchemie, sich über die Struktur ultramikroskopisch kleiner Teilchen Kenntnis zu verschaffen. Außerdem kommt auch die Diffusion von Molekeln in Frage.

Denn, wie wir sehen werden, hängt der Diffusionsvorgang wesentlich von der Gestalt der Partikeln ab, und zwar so, daß das Ficksche Gesetz[1], das auf die der Wärmeleitungsgleichung ganz analoge Diffusionsgleichung führt, nur für kugelförmige diffundierende Teilchen Gültigkeit beanspruchen kann.

Zur Behandlung des Problems können wir von dem der Brownschen Bewegung nicht-kugelförmiger Teilchen ausgehen, denn die Diffusion ist ja in Wahrheit eine Folge der Molekularbewegung.

Ich habe aber bereits früher[2] diese Aufgabe behandelt. Die auf S. 648 der zitierten Abhandlung angegebene Funktion

$$V = \frac{w_1 \sqrt{w_3}}{(4 \pi k T t)^{3/2}} \cdot e^{-\frac{w_1}{4 k T t} r^2} \int_0^1 e^{-\frac{w_3 - w_1}{4 k T t} r^2 s^2} \, d s \tag{1}$$

gibt die Wahrscheinlichkeit an, daß ein Teilchen, welches zur Zeit $t = 0$ an einem bestimmten Punkte lag, zur Zeit t von diesem Punkte den Abstand r hat, und zwar unbekümmert um seine Orientierung. Dabei sind die Teilchen als Rotationskörper angenommen, und w_1 und w_3 sind ihre Widerstandskoeffizienten für Translationen senkrecht bzw. parallel zur Figurenachse.

---

[1] A. Fick, Pogg. Ann. **94.** S 59. 1855.

[2] R. Gans, Ann. d. Phys. **86.** S. 628. 1928.

Für das analoge Diffusionsproblem ist $V = \frac{C}{M}$ zu setzen. C ist die Konzentration, d. h. die Masse der diffundierenden Substanz in der Volumeinheit zur Zeit t an dem durch r gegebenen Orte in einem unendlich ausgedehnten Lösungsmittel, M ihre Gesamtmasse. Die Lösung (1) gilt dann für den Fall, daß zur Zeit $t = 0$ die Gesamtmasse M sich innerhalb einer sehr kleinen Kugelfläche um den Punkt $r = 0$ als Zentrum befunden und allmählich ausgebreitet hat.

Praktisch wichtiger als dieser Fall allseitig gleichmäßiger Diffusion von einem Zentrum aus ist das eindimensionale Problem, welches vorliegt, wenn sich in einem Zylinder die diffundierende Masse anfänglich in einer dünnen Schicht am Boden befindet und allmählich in horizontaler Schichtung nach oben vorrückt.

Zu der Lösung dieses Problems kommen wir, wenn wir in (1)

$$r^2 = (x - \xi)^2 + (y - \eta)^2 + z^2$$

setzen, V mit $d\xi\, d\eta$ multiplizieren und über die unendliche ξ, η-Ebene integrieren, d. h. physikalisch gesprochen, wenn wir das ebene Diffusionsproblem aus lauter Diffusionen von Quellpunkten zusammengesetzt ansehen, die mit gleicher Intensität gleichmäßig über die Ebene $z = 0$ verteilt sind.

Diese Integration läßt sich ausführen, indem man ebene Polarkoordinaten ϱ, φ um den Punkt x, y als Pol einführt, d. h. $(\xi - x)^2 + (\eta - y)^2 = \varrho^2$, also $r^2 = \varrho^2 + z^2$ setzt und anstatt $d\xi\, d\eta$ das Flächenelement $\varrho \cdot d\varrho \cdot d\varphi$ einführt. Dann wird nämlich, wenn wir noch zur Abkürzung

$$\frac{w_1 z^2}{4kTt} = p \tag{2}$$

setzen,

$$V = \frac{\pi}{(4kTt)^{1/2}} \cdot e^{-p} \int\limits_0^1 \frac{e^{-\frac{w_3 - w_1}{w_1} p s^2}}{w_1 + (w_3 - w_1) s^2}\, ds.$$

Jetzt sind zwei verschiedene Fälle zu unterscheiden, je nachdem $w_3 > w_1$ (abgeplattete Rotationskörper) oder $w_1 > w_3$ (verlängerte Rotationskörper) ist.

Erster Fall: Es sei $w_3 > w_1$. Man setze

$$\gamma = \sqrt{\frac{w_3 - w_1}{w_1}} \tag{3}$$

und führe die Substitution

$$\frac{w_3 - w_1}{w_1} s^2 = v^2$$

ein; dann erhält man, wenn man den von p und t unabhängigen multiplikativen Faktor mit K bezeichnet,

$$V = \frac{K}{\sqrt{t}} \int_0^{\gamma} \frac{e^{-p(1+v^2)}}{1+v^2}\, d\,v. \tag{4}$$

V ist der Konzentration C proportional, so daß wir direkt in (4) V durch C ersetzen können. Die Konstante K bestimmt sich dann dadurch, daß

$$\int_0^{\infty} C\, q\, d\, z = M$$

(M Gesamtmasse der diffundierenden Substanz, q Querschnitt des Zylinders) sein muß. So erhält man schließlich

$$\left\{\begin{aligned} C &= \frac{M}{q}\sqrt{\frac{w_1}{\pi k T t}} \cdot \frac{\sqrt{1+\gamma^2}}{\gamma} \int_0^{\gamma} \frac{e^{-p(1+v^2)}}{1+v^2}\, d\,v \\ &= \frac{M}{q}\sqrt{\frac{w_1}{\pi k T t}}\, \Phi(p, \gamma), \end{aligned}\right. \tag{5}$$

wo

$$\frac{\sqrt{1+\gamma^2}}{\gamma} \int_0^{\gamma} \frac{e^{-p(1+v^2)}}{1+v^2}\, d\,v = \Phi(p, \gamma) \tag{6}$$

gesetzt ist.

Mit Benutzung von (2) kann man in (5) noch $\frac{w_1}{\pi k T t}$ durch $\frac{4p}{\pi z^2}$ ersetzen. Dadurch geht jene Gleichung in

$$\frac{\sqrt{\pi}}{2} z \cdot \frac{C \cdot q}{M} = p \cdot \Phi(p, \gamma) \tag{7}$$

über.

Neben der Gleichung (5) wird die Beziehung (7), in der die linke Seite nur meßbare Größen enthält, für uns von Wichtigkeit sein.

Zweiter Fall: Es sei $w_1 > w_3$. Dann setze man

$$\gamma = \sqrt{\frac{w_1 - w_3}{w_1}} \tag{8'}$$

und führe die Substitution ein

$$\frac{w_1 - w_3}{w_1} s^2 = v^2.$$

So erhält man ganz analog wie oben

$$\left\{\begin{aligned} C &= \frac{M}{q}\sqrt{\frac{w_1}{\pi k T t}}\,\frac{\sqrt{1-\gamma^2}}{\gamma}\int_0^{\gamma}\frac{e^{-p(1-v^2)}}{1-v^2}\,dv \\ &= \frac{M}{q}\sqrt{\frac{w_1}{\pi k T t}}\,\Phi(p,\gamma), \end{aligned}\right. \tag{5'}$$

wo jetzt

$$\frac{\sqrt{1-\gamma^2}}{\gamma}\int_0^{\gamma}\frac{e^{-p(1-v^2)}}{1-v^2}\,dv = \Phi(p,\gamma) \tag{6'}$$

gesetzt ist.

Die Gleichung (7) bleibt mit dieser neuen Bedeutung von Φ auch in diesem zweiten Falle gültig.

Sind die Teilchen kugelförmig, d. h. ist $w_1 = w_3 = w$ und somit $\gamma = 0$, so gehen die Gleichungen (5) und (5') beide in

$$C = \frac{M}{q}\sqrt{\frac{w}{\pi k T t}}\,e^{-p} = \frac{M}{q}\sqrt{\frac{w}{\pi k T t}}\,e^{-\frac{w s^2}{4 k T t}}$$

über. Das ist aber bekanntlich eine Lösung der traditionellen Diffusionsgleichung

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\,\frac{\partial^2 C}{\partial x^2},$$

in der $D = \frac{k T}{w}$ den Diffusionskoeffizienten bedeutet.

Durch die Gleichungen (5) bzw. (5') ist die gestellte Frage im Prinzip bereits beantwortet. Um aber die Formeln praktisch anwendbar zu machen, ist die Funktion $\Phi(p,\gamma)$ numerisch ausgewertet und in Tab. 1 und 2 für abgeplattete bzw. verlängerte Teilchen niedergelegt worden. Daß wir dabei γ

Tabelle 1

Die Funktion Φ für abgeplattete Teilchen

$p \backslash \gamma =$	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,7071
0,0	1,0000	1,001	1,006	1,014	1 024	1,036	1,050	1,065	1,067
0,2	0,8187	0,8198	0,8218	0,8258	0,8305	0,8358	0,8412	0,8470	0,8478
0,4	0,6703	0,6705	0,6711	0,6720	0,6727	0,6736	0,6740	0,6743	0,6742
0,6	0,5488	0,5487	0,5480	0,5471	0,5455	0,5433	0,5404	0,5378	0,5370
0,8	0,4493	0,4489	0,4476	0,4455	0,4420	0,4382	0,4335	0,4282	0,4281
1,0	0,3679	0,3674	0,3655	0,3625	0,3588	0,3535	0,3478	0,3418	0,3413
1,5	0,2231	0,2224	0,2202	0,2168	0,2122	0,2067	0,2009	0,1948	0,1943
2,0	0,1353	0,1347	0,1327	0,1296	0,1257	0,1212	0,1163	0,1116	0,1113
2,5	0,08208	0,08155	0,07994	0,07754	0,07447	0,07104	0,06751	0,06411	0,06389
3,0	0,04979	0,04940	0,04821	0,04648	0,04418	0,04174	0,03929	0,03698	0,03688
4,0	0,01832	0,01811	0,01751	0,01661	0,01555	0,01448	0,01337	0,01242	0,01235
5,0	0,00674	0,00664	0,00636	0,00595	0,00548	0,00501	0,00458	0,00421	0,00423

Tabelle 2

Die Funktion Φ für verlängerte Teilchen

$p \backslash \gamma =$	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,7071
0,0	1,0000	0,9988	0,9931	0,9842	0,9701	0,9513	0,9241	0,8847	0,8815
0,2	0,8187	0.8177	0,8149	0,8108	0,8038	0,7929	0,7773	0,7525	0,7509
0,4	0,6703	0,6702	0,6698	0,6680	0,6653	0,6595	0,6543	0,6421	0,6408
0,6	0,5488	0,5487	0,5494	0,5501	0,5514	0,5518	0,5511	0,5474	0,5471
0,8	0,4493	0,4496	0,4510	0,4533	0,4561	0,4607	0,4681	0,4674	0,4676
1,0	0,3679	0,3684	0,3704	0,3737	0,3780	0,3840	0,3916	0,3998	0,4005
1,5	0,2231	0,2240	0,2262	0,2302	0.2361	0,2445	0,2563	0,2712	0,2726
2,0	0,1353	0,1360	0,1381	0,1419	0,1476	0,1559	0,1681	0,1852	0,1866
2,5	0,08208	0,08262	0,08435	0,08744	0,09230	0,09961	0,1108	0,1272	0,1287
3,0	0,04979	0,05021	0,05158	0,05390	0,05776	0,06371	0,07316	0,08790	0,08929
4,0	0,01832	0,01850	0,01921	0,02051	0,02266	0,02619	0,03226	0,04276	0,04379
5,0	0,00674	0,00684	0,00717	0,00781	0,00891	0,01085	0,01468	0,02148	0,02219

Tabelle 3

Die Funktion $e^{p} \cdot \Phi(p, \gamma)$ für abgeplattete Teilchen

$p \backslash \gamma =$	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,7071
0,0	1,000	1,001	1,006	1,014	1,024	1,036	1,050	1,065	1,067
0,2	1,000	1,001	1,004	1,009	1,015	1,021	1,028	1,035	1,035
0,4	1,000	1,000	1,001	1,002	1,003	1,005	1,006	1,006	1,006
0,6	1,000	1,000	0,9986	0,9970	0,9940	0,9899	0,9847	0,9790	0,9786
0,8	1,000	0,9991	0,9963	0,9917	0,9838	0,9754	0,9649	0,3530	0,9528
1,0	1.000	0,9983	0,9936	0,9854	0,9741	0,9609	0,9453	0,9290	0,9279
1,5	1,000	0,9970	0,9870	0,9718	0,9510	0,9266	0,9005	0,8732	0,8710
2,0	1,000	0,9954	0,9808	0,9579	0,9292	0,8958	0,8596	0,8249	0,8224
2,5	1,000	0,9938	0,9738	0,9448	0,9074	0,8656	0,8226	0,7812	0,7784
3,0	1,000	0,9922	0,9683	0,9326	0,8874	0,8383	0,7893	0,7428	0,7398
4,0	1,000	0,9884	0,9554	0,9065	0,8486	0,7875	0,7297	0,6778	0,6738
5,0	1,000	0,9854	0,9437	0,8835	0,8130	0,7428	0,6794	0,6246	0,6275

Tabelle 4

Die Funktion $e_{p} \cdot \Phi_{(p, \gamma)}$ für verlängerte Teilchen

$p \backslash \gamma =$	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,7071
0,0	1,000	0,9983	0,9931	0,9842	0,9701	0,9513	0,9241	0,8847	0,8815
0,2	1,000	0,9988	0,9954	0,9903	0,9812	0,9685	0,9495	0,9191	0,9170
0,4	1,000	0,9997	0,9984	0,9965	0,9924	0,9838	0,9761	0,9579	0,9561
0,6	1,000	1,000	1,001	1,002	1,005	1,005	1,005	0,9975	0,9970
0,8	1,000	1,001	1,004	1,009	1,015	1,026	1,042	1,040	1,041
1,0	1,000	1,001	1,007	1,016	1,028	1,044	1,064	1,086	1,088
1,5	1,000	1,004	1,014	1,032	1,058	1,095	1,149	1,215	1,222
2,0	1,000	1,005	1,021	1,049	1,091	1,152	1,248	1,369	1,379
2,5	1,000	1,007	1,028	1,065	1,125	1,213	1,350	1,550	1,568
3,0	1,000	1,008	1,035	1,082	1,160	1,279	1,470	1,766	1,794
4,0	1,000	1,009	1,048	1,119	1,237	1,429	1,761	2,338	2,390
5,0	1,000	1,016	1,064	1,159	1,323	1,611	2,178	3,187	3,298

nur zwischen den Werten $\gamma = 0$ und $\gamma = \frac{1}{\sqrt{2}} = 0{,}7071$ variiert haben, hat folgenden Grund.

In den meisten Fällen wird man praktisch annehmen dürfen, daß die Teilchen die Form von Rotationsellipsoiden haben. Für diese berechnen sich die Widerstandskoeffizienten[1]) aus der Länge der Figurenachse $2c$ und der numerischen Exzentrizität ε der Meridianellipse, und die Formeln ergeben, daß γ in der Tat nur von Null (Kugeln) bis $1/\sqrt{2}$ (Scheiben und Stäbchen) variiert.

Die erste, für $\gamma = 0$ gültige Kolonne dieser beiden Tabellen enthält die Funktion e^{-p}, da Φ für $\gamma = 0$ in der Tat in diesen Wert übergeht.

Um durch Interpolation Zwischenwerte von Φ für andere p zu erhalten, sind obige Tabellen nicht sehr geeignet. Deshalb ist in Tab. 3 und 4 die Funktion $e^{p} \cdot \Phi(p, \gamma)$ berechnet worden. In den so erhaltenen Tabellen nehme man die Interpolation vor und multipliziere, um Φ für den neuen p-Wert zu erhalten, nachträglich mit e^{-p}. Die Werte der Exponentialfunktion findet man etwa bei Gruner.[2])

Schließlich ist noch zur Benutzung der Gleichung (7) die Funktion $p \cdot \Phi(p, \gamma)$ in ihrer Abhängigkeit von $\log^{10} p$ berechnet worden (vgl. Tabb. 5 und 6).

Diese Funktion ist für Kugeln, Kreisscheiben und Stäbchen in der Fig. 1 graphisch dargestellt worden.

Zur Ermittlung von Größe und Gestalt der Teilchen verfahre man auf Grund der Beziehung (7) folgendermaßen. Man trage auf Millimeterpapier $\log^{10} p$ als Abszisse, $p \cdot \Phi$ für alle möglichen γ als Ordinate auf. So erhält man eine Kurvenschar, deren einzelne Kurven durch den Parameter γ charakterisiert sind. Ferner zeichne man auf durchsichtiges Papier die experimentell bestimmte Kurve, die $\log^{10} \frac{x^2}{4kTt}$ zur Abszisse, $\frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{x \cdot C \cdot q}{M}$ zur Ordinate hat. Diese Kurve lege man anfangs so auf die Kurvenschar, daß die entsprechenden Koordinaten-

---

[1]) Vgl. R. Gans, a. a. O. S. 652, Formeln (72) bis (75').

[2]) P. Gruner, Jahrb. d. Radioaktivität u. Elektronik 3. 1906; auch als Sonderdruck bei S. Hirzel, Leipzig 1906.

Tabelle 5

Die Funktion $p \cdot \Phi(p, \gamma)$ für abgeplattete Teilchen

p	$\log^{10} p \backslash \gamma =$	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,7071
0,0	$-\infty$	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,2	−0,6990	0,1637	0,1640	0,1644	0,1652	0,1661	0,1672	0,1682	0,1694	0,1696
0,4	−0,3979	0,2681	0,2682	0,2684	0,2688	0,2691	0,2694	0,2696	0,2697	0,2697
0,6	−0,2218	0,3293	0,3292	0,3288	0,3283	0,3273	0,3260	0,3242	0,3224	0,3222
0,8	−0,0969	0,3594	0,3591	0,3581	0,3564	0,3536	0,3506	0,3468	0,3426	0,3425
1,0	0,0000	0,3679	0,3674	0,3655	0,3625	0,3583	0,3535	0,3478	0,3418	0,3413
1,5	0,1761	0,3346	0,3336	0,3303	0,3252	0,3183	0,3100	0,3013	0,2922	0,2914
2,0	0,3010	0,2706	0,2694	0,2654	0,2592	0,2514	0,2424	0,2326	0,2232	0,2226
2,5	0,3979	0,2052	0,2039	0,1998	0,1938	0,1862	0,1776	0,1688	0,1603	0,1597
3,0	0,4771	0,1494	0,1482	0,1446	0,1393	0,1325	0,1252	0,1179	0,1109	0,1105
4,0	0,6021	0,0733	0,0724	0,0700	0,0664	0,0622	0,0577	0,0535	0,0497	0,0494
5,0	0,6990	0,0337	0,0332	0,0318	0,0298	0,0274	0,0250	0,0229	0,0210	0,0211

Tabelle 6

Die Funktion $p \cdot \Phi(p, \gamma)$ für verlängerte Teilchen

p	$\log^{10} p \backslash \gamma =$	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,7071
0.0	$-\infty$	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,2	−0,6990	0,1637	0,1635	0,1630	0,1622	0,1607	0,1586	0,1555	0,1505	0,1502
0,4	−0,3979	0,2681	0,2681	0,2677	0,2672	0,2661	0,2638	0,2617	0,2568	0,2563
0,6	−0,2218	0,3293	0,3292	0,3296	0,3301	0,3303	0.3308	0,3307	0,3284	0,3283
0,8	−0,0969	0,3594	0,3597	0,3608	0,3626	0,3649	0,3686	0,3745	0,3711	0,3741
1,0	0,0000	0,3679	0,3684	0,3704	0,3737	0,3780	0,3840	0,3916	0,3998	0,4005
1,5	0,1761	0,3346	0,3360	0,3398	0,3458	0,3541	0,3668	0,3844	0,4068	0,4089
2,0	0,3010	0,2706	0,2720	0,2762	0,2838	0,2952	0,3118	0,3362	0,3704	0,3732
2,5	0,3979	0,2052	0,2065	0,2109	0,2186	0,2307	0,2490	0,2770	0,3180	0,3220
3,0	0,4771	0,1494	0,1498	0,1509	0,1553	0,1680	0,1872	0,2164	0,2614	0,2655
4,0	0,6021	0,0733	0,0740	0,0768	0,0820	0,0906	0,1048	0,1290	0,1710	0,1752
5,0	0,6990	0,0337	0,0342	0,0359	0,0390	0,0446	0,0542	0,0734	0,1074	0,1110

achsen zur Deckung kommen. Dann verschiebe man das durchsichtige Papier parallel der Abszissenachse, bis die experimentelle Kurve sich mit einer Kurve der Schar deckt. Der Parameter dieser Kurve der Schar gibt den Wert γ an, und da nach (2) $\log \frac{x^2}{4kTt} + \log w_1 = \log p$ ist, so gibt die Verschiebung den Wert w_1. Da γ nach (3) bzw. (3′) von dem Verhältnis w_1/w_2 abhängt, so hat man somit w_1 und w_2 bestimmt.

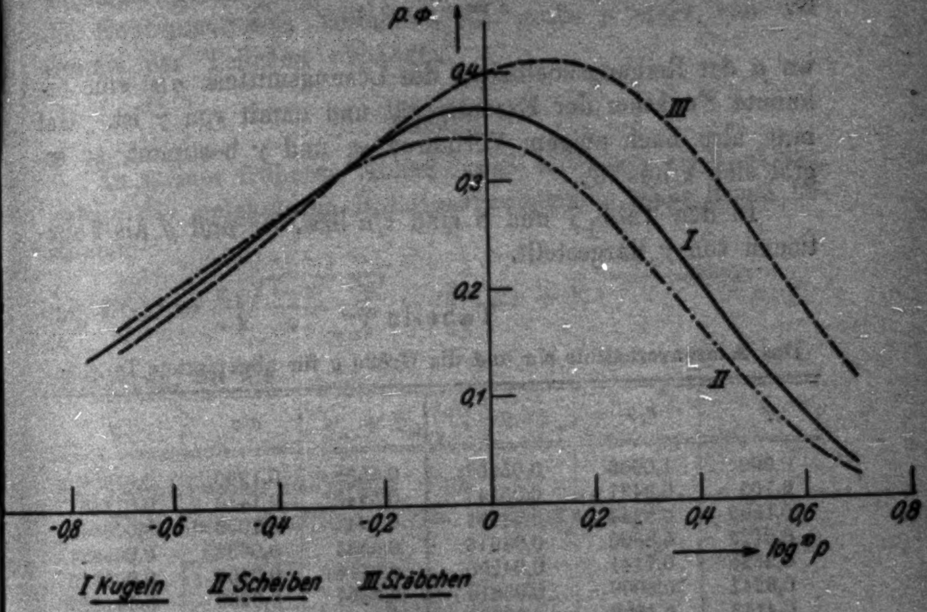


Fig. 1

Bedingung für die Möglichkeit dieses Verfahrens ist allerdings, daß die Kurven der Schar sich nicht durch Parallelverschiebung zur Deckung bringen lassen, doch zeigt ein Blick auf die Figur, daß das nicht der Fall ist.

Begnügt man sich mit der Ermittlung von w_1 und w_2, so ist die Aufgabe hiermit gelöst. Will man aber darüber hinaus noch Größe und Gestalt der Teilchen bestimmen, so muß man jetzt die Annahme machen, daß die Partikeln Rotationsellipsoide sind, während sie bisher nur die Symmetrieverhältnisse eines Rotationsellipsoids zu haben brauchten.

Da γ, wie gesagt, nur von w_1/w_2, dieser Quotient aber nach meiner früheren Arbeit nur von der Exzentrizität und damit von dem Verhältnis c/a der Halbachsen der Meridianellipse des Teilchens abhängt, so ergibt sich c/a als Funktion von γ.

Ferner ist nach Formel (72) bzw. (74) meiner zitierten Abhandlung die halbe Länge der Figurenachse

$$c = \frac{w_1}{\mu} \cdot g(\varepsilon), \tag{8}$$

wo μ der Reibungskoeffizient des Lösungsmittels, $g(\varepsilon)$ eine bekannte Funktion der Exzentrizität und damit von γ ist. Hat man also nach obigem Verfahren w_1 und γ bestimmt, so ergibt sich c aus (8).

In den Tabb. 7 und 8 sind c/a bzw. a/c und g als Funktionen von γ dargestellt.

Tabelle 7

Das Achsenverhältnis c/a und die Größe g für abgeplattete Teilchen

γ	c/a	g	γ	c/a	g
0,000	1,0000	0,05307	0,5538	0,1990	0,01602
0,104	0,9487	0,05147	0,5943	0,1410	0,01182
0,1502	0,8944	0,04957	0,6244	0,1000	0,008648
0,2122	0,8000	0,04616	0,6584	0,06325	0,005624
0,2625	0,7141	0,04290	0,6716	0,0400	0,003629
0,3241	0,6000	0,03810	0,6897	0,0200	0,001843
0,4113	0,4359	0,03022	0,6980	0,0100	0,000980
0,4820	0,3123	0,02332	0,7071	0,0000	0,000000

Tabelle 8

Das Achsenverhältnis a/c und die Größe g für verlängerte Teilchen

γ	a/c	g	γ	a/c	g
0,0000	1,0000	0,05307	0,4975	0,1990	0,1121
0,1024	0,9487	0,05474	0,5288	0,1410	0,1256
0,1486	0,8944	0,05666	0,5527	0,1000	0,1392
0,2048	0,8000	0,06038	0,5772	0,0632	0,1574
0,2547	0,7141	0,06427	0,5946	0,0400	0,1756
0,3092	0,6000	0,07036	0,6151	0,0200	0,2081
0,3850	0,4359	0,08202	0,6291	0,0100	0,2309
0,4422	0,3123	0,09464	0,7071	0,0000	∞

Man beachte übrigens, daß man zur Gestaltsbestimmung (c/a) den Reibungskoeffizienten der Flüssigkeit nicht zu kennen braucht, während er nach (8) in die Größenbestimmung (c) eingeht.

Bezüglich der Genauigkeit des Verfahrens sei bemerkt, daß es besonders darauf ankommen wird, die kleinen Konzentrationen, d. h. die Vorläufer des Diffusionsvorgangs, möglichst genau zu bestimmen, da nach Tabb. 1 und 2 die Konzentrationen besonders für große p stark von der Gestalt der Teilchen abhängen.

Anhang

In meiner früheren Abhandlung[1]) hatte ich als Funktion, welche die molekularen Rotationsbewegungen einer Kugel bestimmt,

$$(56)\quad V(x,t) = \frac{2}{\pi}\sqrt{\frac{1-x}{x}}\sum_{n=0}^{\infty}(-1)^n(2n+1)\,e^{-\frac{kT}{w}n(n+1)t}\,y_n(x)$$

angegeben, wo die

$$y_n = G_n\left(1,\frac{1}{2},x\right)$$

die Jacobischen Polynome sind.

Daß diese Funktion V der Bedingung

$$(53)\qquad \int\limits_0^1 V(x,t)\,dx = 1$$

für jeden Wert von t genügt, folgt ohne weiteres aus den Orthogonalitätsrelationen jener Polynome. Nicht aber sieht man ihr direkt an, daß sie auch die Bedingung

$$(52)\qquad \text{für } t = 0 \text{ und } x \neq 1:\ V = 0$$

erfüllt, wenn das auch auf Grund der Ableitung, durch die ich V gefunden habe, zu erwarten ist, noch ist die Konvergenz von (56) sichergestellt.

Diese beiden Mängel lassen sich nach einer freundlichen Mitteilung des Hrn. G. Szegö folgendermaßen beheben.

---

[1]) R. Gans, Ann. d. Phys. 86. S. 628. 1928. Ich benutze in diesem Anhang die Numerierung der Gleichungen meiner früheren Arbeit.

Wir behaupten zunächst, daß

$$y_n(x) = (-1)^n \frac{\sin(2n+1)\frac{\Phi}{2}}{\sin\frac{\Phi}{2}} = (-1)^n (1 + 2\cos\Phi + 2\cos 2\Phi + \ldots 2\cos n\Phi)$$

ist, wo

$$x = \cos^2\frac{\Phi}{2}$$

ist. In der Tat steht hier rechts ein Polynom n^{ten} Grades von $\cos\Phi$, also auch von $\frac{1+\cos\Phi}{2} = \cos^2\frac{\Phi}{2} = x$. Man kann ferner leicht zeigen, daß dieser trigonometrische Ausdruck die Orthogonalitätsbedingungen (43) und (44) erfüllt. Die Gleichung (45) zeigt schließlich, daß die Vorzeichen richtig gewählt worden sind.

Danach erhält (56) für $t > 0$ die Form

$$V(x,t) = \frac{2}{\pi\cos\frac{\Phi}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1) q^{n(n+1)} \sin(2n+1)\frac{\Phi}{2}$$

$$= \frac{1}{\pi\cos\frac{\Phi}{2}} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} (2n+1) q^{n(n+1)} \sin(2n+1)\frac{\Phi}{2},$$

wenn man sich der Abkürzung

$$e^{-\frac{kT}{w}t} = q$$

bedient.

Da diese unendliche Reihe die Ableitung nach Φ einer ϑ-Funktion ist, ist die Konvergenz des für V gefundenen Ausdrucks sichergestellt.

Um (52) zu beweisen, wende man die Transformationsformel der ϑ-Funktionen an; dann erhält man für $t > 0$

$$V(x,t) = \frac{2\sqrt{\pi}}{q^{1/4}\left(\log\frac{1}{q}\right)^{3/2}\cos\frac{\Phi}{2}} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} (-1)^n \left(n + \frac{\Phi}{2\pi}\right) e^{-\frac{\pi^2}{\log\frac{1}{q}}\left(n+\frac{\Phi}{2\pi}\right)^2}.$$

Ist nun $0 \leq x < 1$, d. h. $0 < \Phi \leq \pi$, so wird für $t \to 0$

$$V(x,t) = \frac{2\sqrt{\pi}}{\left(\log \frac{1}{q}\right)^{3/2} \cos \frac{\Phi}{2}} \frac{\Phi}{2\pi} e^{-\frac{\Phi^2}{4 \log \frac{1}{q}}} \sim \frac{\alpha^{3/2}}{\sqrt{\pi}} \frac{\Phi}{\cos \frac{\Phi}{2}} \frac{e^{-\frac{\alpha \Phi^2}{4t}}}{t^{3/2}},$$

wenn man zur Abkürzung $\alpha = \frac{w}{kT}$ setzt. Hieraus geht hervor, daß die Bedingung (52) in der Tat erfüllt ist.

Königsberg, II. Physikal. Institut, 16. Oktober 1928.

(Eingegangen 23. Oktober 1928)

5. *Die Darstellung thermoelektrischer Vorgänge im Temperatur-Entropie-Diagramm;*

von Kamillo Kämmerer

Bezeichnet mit Bezug auf Fig. 1:

Q_1 die von der heißen Lötstelle stündlich verbrauchte Wärmemenge in WE;

Q_2 die von der kalten Lötstelle stündlich ausgeworfene Wärmemenge in WE;

ΔE_1 und ΔE_2 die an der heißen bzw. kalten Lötperle auftretende (nicht meßbare) sog. absolute Spannungsdifferenz in Volt;

ΔE die am Galvanometer abgelesene Spannungsdifferenz in Volt, und

i die Stromstärke in Ampere,

so ist nach dem I. Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie:

$$Q_1 = 1{,}163\,\Delta E_1\,i\,,$$

$$Q_2 = 1{,}163\,\Delta E_2\,i\,,$$

und

$$Q_1 - Q_2 = 1{,}163\,(\Delta E_1 - \Delta E_2)\cdot i\,.$$

Da $\Delta E_1 - \Delta E_2 = \Delta E$ ist, so wird

$$Q_1 - Q_2 = 1{,}163\,\Delta E\cdot i$$

und

$$\frac{i}{0{,}86} = \frac{Q_1}{\Delta E_1} = \frac{Q_2}{\Delta E_2} = \frac{Q_1 - Q_2}{\Delta E}\,. \tag{1}$$

Nach dem II. Hauptsatz (Entropiesatz) muß sein:

$$\Delta S \cdot \frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2} = \frac{Q_1 - Q_2}{T_1 - T_2}\,. \tag{2}$$

Nach Division von (2) durch (1) folgt:

$$\frac{\Delta S}{i} = 0{,}86 = \frac{\Delta E_1}{T_1} = \frac{\Delta E_2}{T_2} = \frac{\Delta E}{T_1 - T_2} = a\,. \tag{3}$$

Für den Fall, daß die kalte Lötstelle *II* ständig auf derselben Temperatur T_2 (z. B. 0° C) gehalten wird, muß, da die

Thermokraft von der Stromstärke unabhängig ist, der Quotient $\frac{\Delta E_1}{T_1}$ einen konstanten mit (a) bezeichneten Wert besitzen.

Durchfährt man gleichzeitig mit der heißen Lötperle (I) ein größeres Temperaturgebiet, so müßten die Galvanometerausschläge ΔE proportional der jeweils vorhandenen Temperaturdifferenz ($T_1 - T_2$) sein, d. h. die Thermokraftkurve $\Delta E = f(T)$ müßte geradlinig über der Temperaturachse verlaufen.

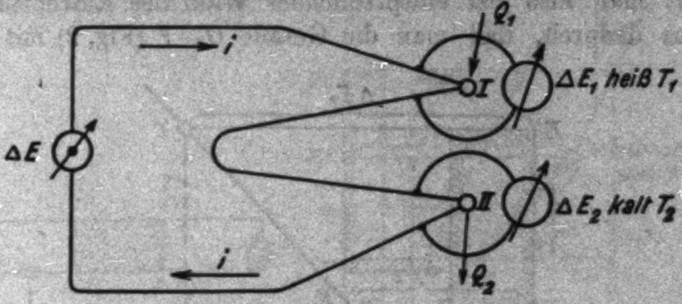


Fig. 1

Die Bedingung für die strenge Gültigkeit der Gleichung (3) besteht indessen darin, daß Q_1 ausschließlich bei der Temperatur T_1 und Q_2 ausschließlich bei der Temperatur T_2 zu- bzw. abgeführt wird, daß also bei irgendwelchen, zwischen T_1 und T_2 gelegenen Temperaturen keinerlei Umsetzung von Wärme in elektrische Energie stattfindet. Die Wirkungsweise eines Thermoelementes läßt sich unter dieser Voraussetzung im Temperatur-Entropiediagramm (*TS*-Diagramm) als Carnotscher Kreisprozeß darstellen. Trägt man auf der Ordinatenachse die absoluten Temperaturen und auf der Abszissenachse die sog. absoluten Spannungen (ΔE_1 bzw. ΔE_2) in Volt auf, so gilt für ein bestimmtes Metallpaar eine durch den Ursprung (0) gehende Gerade mit der Neigung gegen die Ordinatenachse

$$\operatorname{tg} \alpha = a = 0{,}86 \frac{\Delta S}{i}, \tag{4}$$

wobei ΔS in Entropieeinheiten und i in Ampere zu nehmen ist.

Macht man weiter die Voraussetzung, daß die Stromstärke (i) z. B. durch entsprechende Wahl des Vorschaltwiderstandes, konstant und beispielsweise $= 0{,}86$ Amp. sei, so wird

$$\Delta S = \operatorname{tg} \alpha . \tag{5}$$

Wählt man eine Bezugstemperatur (z. B. $T_0 = 100°$ abs.), so wird:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{\Delta E_0}{T_0}$$

und

$$\Delta S = \frac{\Delta E_0}{T_0},$$

d. h. ΔS wird proportional ΔE_0. Die Entropiedifferenz ΔS erhält man also bei entsprechender Wahl des Entropiemaßstabes dadurch, daß man die Gerade O—Y (Fig. 2) mit der Geraden $T = T_0 =$ konstant zum Schnitt bringt. Errichtet man im Schnittpunkt (z) eine Ordinate, so bildet diese die rechte Begrenzungslinie des Carnotschen Rechtecks.

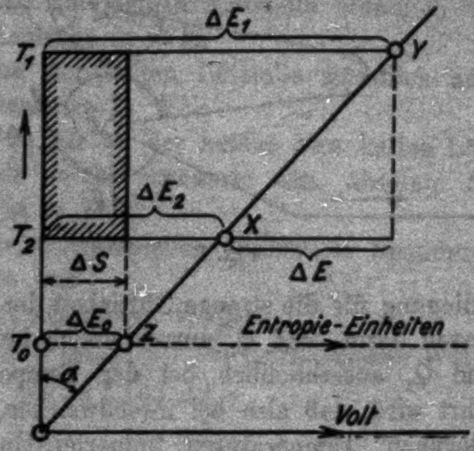


Fig. 2

Die Leistung zwischen den Temperaturen T_1 und T_2 ist demnach in Fig. 2 durch die schraffierte Fläche dargestellt. Die am Galvanometer abgelesene bzw. errechnete Spannungsdifferenz $\Delta E = \Delta E_1 - \Delta E_2$ erscheint im Diagramm als Horizontalabstand der Punkte Y und X. Die Linie O—Z—X—Y stellt die Thermokraftkurve eines Elementes dar, dessen kalte Lötstelle (II) ständig auf der Temperatur des absoluten Nullpunktes gehalten wird.

Wesentlich anders stellt sich die Rechnung, wenn die heiße Lötperle auf ihrem Weg durch das Temperaturgebiet solche Veränderungen erleidet, daß Q_1 nicht zur Gänze auf dem Temperaturniveau T_1 zugeführt, oder Q_2 nicht zur Gänze auf dem Temperaturniveau T_2 abgeführt wird.

Verändert sich beispielsweise bei einer bestimmten Temperatur das eine Schenkelmaterial, so entstehen statt einer heißen Lötstelle I deren zwei I' und I'' (Fig. 3).

Haben I' und I'' dieselbe Temperatur ($T_1' = T_1''$), so kann nach den Gesetzen der Spannungsreihe eine Änderung der Thermokraft ΔE_1 nicht eintreten. Dies ist aber dann der Fall, wenn die Temperatur T_1'' z. B. niedriger ist als T_1'. Da die Veränderung bei einer bestimmten Temperatur (der sogenannten Umwandlungstemperatur T_1'') einsetzt, so befindet sich die Lötstelle I'', stets auf dieser Temperatur, wenn auch T_1' nach oben fortschreitet. Es muß demnach $\Delta E_1''$ konstant bleiben, während $\Delta E_1'$ proportional mit der absoluten Temperatur zunimmt. Von der Umwandlungstemperatur T_1'' ab wird $\operatorname{tg} \alpha' = \frac{\Delta E_1'}{T_1''}$ also beispielsweise kleiner als $\operatorname{tg} \alpha$ (vgl. Fig. 3a). Die Thermokraftlinie verläuft vom Punkte T_1'' bzw. Y ab nach Y' mit der Neigung α' zur Temperaturachse.

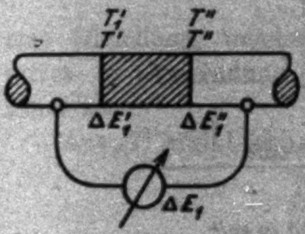

T_1'
T'
T''
T''
$\Delta E_1'$
$\Delta E_1''$
ΔE_1

Fig. 3

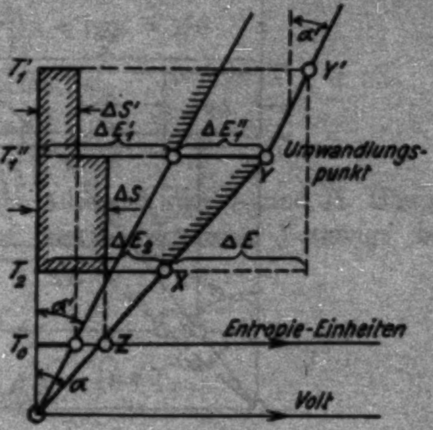

α'
T_1'
Y'
$\Delta S'$
$\Delta E_1'$
$\Delta E_1''$
T_1''
Umwandlungs-
punkt
Y
ΔS
ΔE_2
ΔE
T_2
X
α'
Entropie-Einheiten
T_0
Z
α
Volt

Fig. 3a

Durch das Hinzutreten einer dritten Lötstelle ist eine neue Spannungslinie mit der Neigung α' gegen die Temperaturachse entstanden. Wie aus dem ($T\Delta S$-)Diagramm hervorgeht, wird die Wärme Q_1 nunmehr zum Teil bei T_1' und zum anderen Teil bei T_1'' zugeführt. Der umgekehrte Fall, nämlich $\alpha' > \alpha$ ist in Fig. 4 dargestellt.

Die absolute Spannung der auf höchster Temperatur befindlichen Lötstelle (in den Figg. 3 und 4 horizontal schraffiert) erleidet bei der Umwandlungstemperatur T_1'' eine plötzliche Verkleinerung oder Vergrößerung.

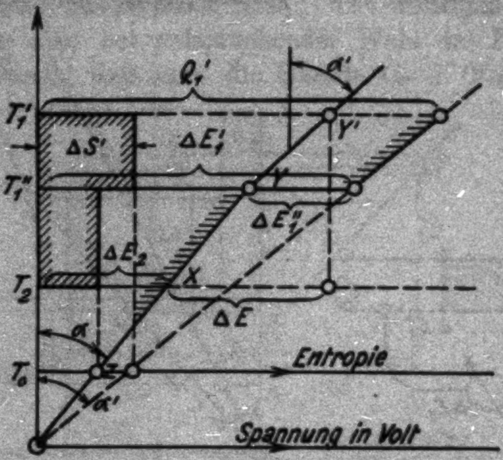


Fig. 4

In den Diagrammen lassen sich 3 Linien unterscheiden:

1. die Thermokraftkurve . $\Delta E = f(T)$,
2. die Spannungslinie . . $\Delta E_1 = \varphi(T)$,
3. die Entropiedifferenzlinie $\Delta S = \psi(T)$.

Die Spannungslinie $\Delta E_1 = \varphi(T)$ gibt für $i = 0{,}86$ Amp. gleichzeitig die von der auf höchster Temperatur befindlichen Lötstelle pro Stunde verbrauchte Wärmemenge, d. i. die sogenannte „Peltierwärme" an.

Es ist nämlich nach früherem

$$Q_1 = 1{,}163\,\Delta E_1 \cdot i, \quad = 1{,}163\,\Delta E_1 \cdot 0{,}86 = \Delta E_1 .$$

Nach Gleichung (1) ist $1 = \frac{Q_1 - Q_2}{\Delta E}$ oder $\Delta E = Q_1 - Q_2$. Für den Carnotschen Kreisprozeß muß demnach die Spannungslinie mit der Thermokraftkurve zusammenfallen, d. h. $f(T)$ muß gleich sein $\varphi(T)$, was auch aus Fig. 2 hervorgeht.

Oberhalb einer Umwandlungstemperatur muß hingegen die Spannungslinie getrennt von der Thermokraftkurve verlaufen (Fig. 3a und Fig. 4). Es ist nämlich in diesem Falle

$$Q_1' - Q_2 \gtrless \Delta E,$$

da ja bei der Umwandlungstemperatur T_1'' ebenfalls Wärme zu- oder abgeführt wird.

Für alle möglichen Kreisprozesse ist:

$$\frac{d\Delta E}{dT} = \frac{Q_1'}{T_1'} = \operatorname{tg}\alpha = \Delta S \tag{6}$$

oder da $Q_1' = \pi$ (Peltierwärme) ist

$$\frac{d\Delta E}{dT} = \frac{\pi}{T} \tag{7}$$

eine Gleichung, welche als Ausdruck des I. und II. Hauptsatzes in Anwendung auf thermoelektrische Vorgänge bekannt ist.

Aus (7) ergibt sich:

$$\int_{T_1}^{T_2} T\,d\Delta E = \int_{T_1}^{T_2} \pi\,dT,$$

das heißt, daß die Fläche unter der Thermokraftkurve $f(T)$ für jede Temperaturdifferenz gleich sein muß der Fläche zwischen der Spannungskurve $(\varphi)T$ und der Ordinatenachse.

Aus Gleichung (6) geht hervor:

$$d\Delta E = \Delta S\,dT$$

oder

$$\int_{T_1}^{T_2} d\Delta E = \int_{T_1}^{T_2} \Delta S\,dT = \Delta E\Big/_{T_1}^{T_2}, \tag{8}$$

d. h. die Thermokraftkurve bildet die Integrallinie für die zwischen der Entropiedifferenzlinie und der Ordinatenachse gelegene Leistungsfläche.

Treten bei einer bestimmten Kombination zweier Metalle oder zweier Metallegierungen Umwandlungstemperaturen in geringen Abständen hintereinander auf, so ist für jede Umwandlungstemperatur gedanklich eine neue Lötstelle mit geändertem $\operatorname{tg}\alpha'$ anzunehmen. Bei kontinuierlicher Aufeinanderfolge ändert sich demnach auch α' kontinuierlich und die Zahl der Umwandlungstemperaturen bzw. Lötstellen wird unendlich groß. Bezeichnet man dasjenige Temperaturintervall, auf welches sich die Umwandlungstemperaturen verteilen, als „Umwandlungsstrecke“, so müssen innerhalb einer solchen Umwandlungsstrecke alle 3 Temperaturfunktionen einen gekrümmten Verlauf zeigen. Ein solcher Fall ist in Fig. 5 dargestellt. Die Umwandlungsstrecke beginnt bei T_2 und endet bei T_4. Bei T_3 zeigt die Thermokraftlinie $f(T)$ eine vertikale Wendetangente, d. h. die Thermokraft bleibt für einen Moment gleich, obwohl die Temperatur der heißesten Lötstelle ansteigt. Wenn die Thermokraftlinie für ein bestimmtes Metallpaar durch den Versuch bestimmt ist, so lassen sich auf Grund der gegebenen Theorie sowohl die Spannungslinie (Linie der Peltierwärmen) als auch die Entropiedifferenzlinie konstruieren. ΔS hat die Bedeutung einer Wärmemenge, dividiert durch eine Temperatur, kann also (nach Zeuner) als „Wärmegewicht“ bezeichnet werden. Die Größe ΔS soll im folgenden mit „σ“ bezeichnet werden, um anzudeuten, daß sie mit der Entropie (S) nicht identisch ist. Dementsprechend ist auch die Linie $\Delta S = \psi(T)$ als σ-Linie zu benennen.

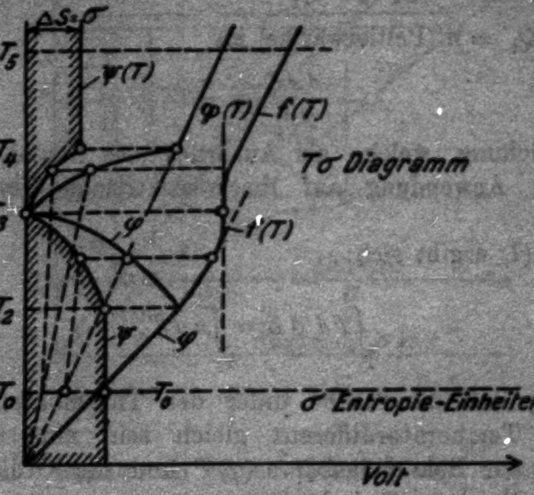


Fig. 5

Der Zusammenhang des $T\sigma$- mit dem TS-Diagramm geht aus Fig. 6 hervor.

Es ist

$$Q = T \cdot \sigma \quad \text{und} \quad dQ = T d\sigma + \sigma dT. \tag{9}$$

Setzt man

$$T d\sigma = \xi dT, \tag{10}$$

so wird

$$dQ = \xi dT + \sigma dT = (\xi + \sigma) dT \tag{11}$$

oder

$$\frac{dQ}{dT} = \xi + \sigma. \tag{12}$$

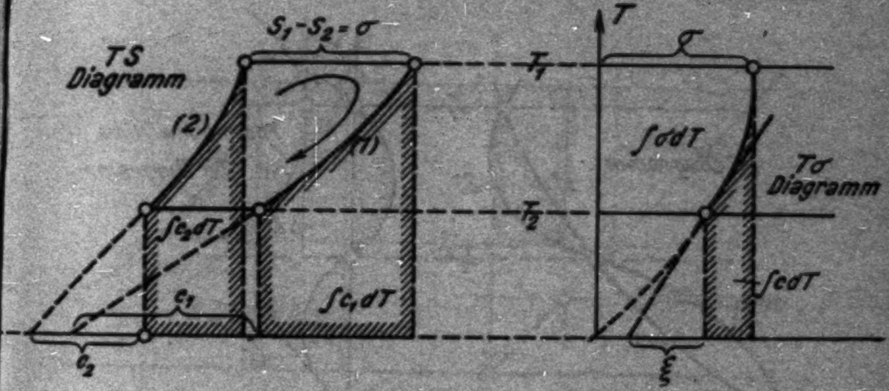

$S_1 - S_2 = \sigma$
TS Diagramm
(2)
(1)
$\int c_2 dT$
c_1
$\int c_1 dT$
c_2
T_1
T_2
T
σ
$\int \sigma dT$
Tσ Diagramm
$\int c\sigma T$
ξ

Fig. 6

Zu jedem Thermoelement gehören zwei Drahtverbindungen, welche im Temperaturgefälle liegen und es gehört offenbar im Entropiediagramm des thermoelektrischen Kreisprozesses die Linie (1) dem einen Drahtmaterial (z. B. Platin) und die Linie (2) dem anderen Drahtmaterial (z. B. Platin–Rhodium) an. Jedes Drahtmaterial besitzt also eine charakteristische Entropiekurve (nicht σ-Linie), welche immer dieselbe bleiben muß, gleichgültig in welcher Kombination das betreffende Metall verwendet wird. Setzt man:

$$T dS_1 = c_1 dT, \tag{13}$$

und analog $T dS_2 = c_2 dT$,

so wird $T(ds_1 - ds_2) = (c_1 - c_2) dT$

und

$$T\,d\sigma = (c_1 - c_2)\,dT\,; \tag{14}$$

mit Gleichung (10) wird

$$\xi = c_1 - c_2\,. \tag{15}$$

Für eine bestimmte Temperatur T und ein bestimmtes Metallpaar ist ξ und σ bekannt, somit auch

$$c_1 - c_2 \quad \text{und} \quad s_1 - s_2\,.$$

Dies genügt aber noch nicht zur Konstruktion des TS-Diagramms, so daß also aus dem $T\sigma$-Diagramm der Verlauf der beiden Entropielinien nicht bestimmt werden kann.

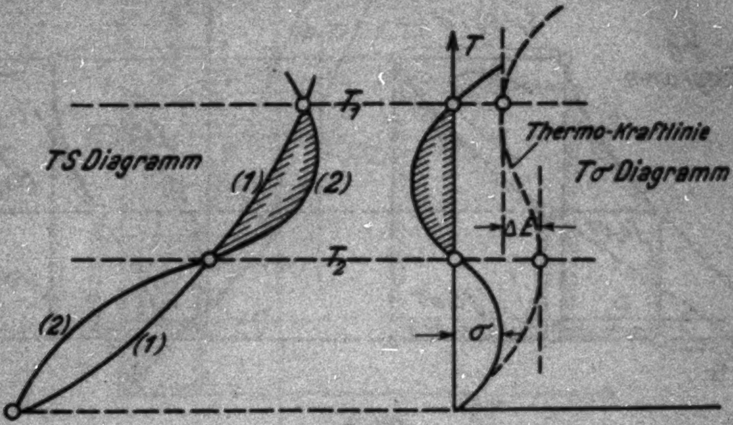


Fig. 7

Es ist der Fall denkbar, daß die beiden Peltierwärmen $Q_1 = Q_2 = 0$ werden und das Element trotzdem eine Spannungsdifferenz (Thermokraft) anzeigt.

Dies ist dann der Fall, wenn T_1 und T_2 neutralen Punkten des betreffenden Paares entsprechen, das sind solche Punkte, bei denen die Thermokraft für einen Moment konstant bleibt, trotzdem die Temperatur steigt (z. B. Punkt T_2 in Fig. 5). Für ein solches Element entsteht an den beiden Lötstellen überhaupt keine Spannungsdifferenz und die vorhandene Thermokraft wird nur in dem im Temperaturgefälle liegenden Teil der beiden Drähte (1) und (2) erzeugt. Maßgeblich für alle thermoelektrischen Erscheinungen ist demnach nicht die Peltierwärme (oder die Spannungsdifferenz der Lötstelle), sondern der Verlauf auf der Entropielinie für eine bestimmte Drahtgattung bzw. der Verlauf von $c = f(T)$ (Fig. 7).

Dem $c = f(T)$ kommt in thermoelektrischer Hinsicht eine ähnliche Bedeutung zu, wie etwa der spezifischen Wärme fester Körper oder dem elektrischen Leitungsvermögen, oder dem Wärmeleitungsvermögen, welche Funktionen der absoluten Temperatur sind und das betreffende Metall (Material) in einer bestimmten Hinsicht charakterisieren.

Nimmt man an, daß Thermokräfte nur bei chemischer Verschiedenheit zweier sich berührender oder zusammengelöteter Drähte entstehen können, so geht aus der gebrachten thermodynamischen Betrachtung hervor, daß mit der Temperatur eine stetige chemische Veränderung mit jedem Metall (Material) vor sich gehen muß, da ja alle Temperaturen Umwandlungstemperaturen sind. In dieser Beziehung ist der Verlauf von $c = f(T)$ für die physikalische Chemie von Bedeutung.

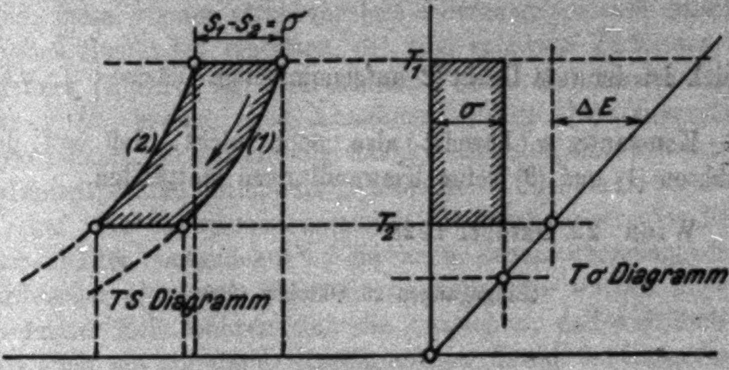


Fig. 8

Wäre $c = f(T)$ für ein einziges Metall bekannt oder durch das Experiment bestimmbar, so ließen sich auf Grund der Thermokraftlinien alle andern Entropielinien konstruieren.

Dies ist indessen nicht der Fall, und es läßt sich auf Grund des $T\sigma$-Diagramms nur feststellen, daß die Entropielinien gewisser Metalle (z. B. Eisen, Nickel) einen den Entropielinien vieler anderer Metalle unähnlichen, d. h. unregelmäßigen Verlauf haben.

Als Resultat der Betrachtung ergibt sich, daß chemische Umwandlungen im Verlauf der Temperaturzunahme (vom absoluten Nullpunkt an gerechnet) keineswegs nur bei bestimmten Temperaturen (den sog. Umwandlungspunkten), sondern vermutlich in stetiger Folge (bei allen Temperaturen) auftreten. Dem widerspricht auch nicht, daß einige Metallpaare eine geradlinige Thermokraftlinie, d. h. konstantes σ aufweisen.

Denn σ wird auch dann konstant, wenn beispielsweise nach Fig. 8 für jede Temperatur T zwischen T_1 und T_2, $c_1 = c_2$ ist, so daß $\xi = c_1 - c_2 = 0$ wird oder mit anderen Worten, wenn die vom Draht (1) abgegebene Wärmemenge $\left(\int\limits_{T_2}^{T_1} c_1\, dT\right)$ gleich ist der vom Draht (2) aufgenommenen Wärme $\left(\int\limits_{T_2}^{T_1} c_2\, dT\right)$.

Konstantes σ beweist also noch nicht, daß auf den Drähten (1) und (2) keine Umwandlungen stattfinden.

Wien, 22. Oktober 1928.

(Eingegangen 25. Oktober 1928)

6. *Über die Inversprozesse spontaner strahlungsloser Quantenvorgänge*[1] *(strahlungslose Zweierstoßbindung);*

von Adolf Smekal

1. Wenn ein Atomsystem diskrete Zustände besitzt, die mit gewissen Zuständen seines Ions energetisch gleichwertig sind, dann können strahlungslose Übergangsprozesse zwischen solchen Zuständen eintreten, die eine spontane Zerlegung des Systems (Ionisierung, Dissoziation, auch Kernumwandlung?) zur Folge haben. Die Annahme solcher Quantenvorgänge wurde zuerst in Verbindung mit der Emission der radioaktiven β-Linienspektren formuliert[2]), alsdann — hierdurch veranlaßt — auf jene Elektronenemissionen innerlich angeregter Elektronenhüllen ausgedehnt[3]), die nach ihrem überzeugendsten Erforscher als *Auger-Elektronen* bezeichnet zu werden pflegen; in letzter Zeit mehren sich die Anzeichen, daß auf ähnliche Art auch ein spontaner strahlungsloser Zerfall hochangeregter Moleküle eintreten kann.[4]) Eine scheinbar wesentliche Schwierigkeit der ganzen Vorstellung wurde erst kürzlich eingehender diskutiert.[5]) Betrachtet man die Rolle der genannten strahlungslosen Spontanprozesse im Falle statistisch-kinetischen Wärmegleichgewichtes, so führen bekannte Erwägungen mit Notwendigkeit zu der Existenz von *Inversprozessen*, welche die *Möglichkeit strahlungsloser Vereinigung freier materieller Gebilde*

---

1) Vorgetragen anläßlich der internationalen β,γ-Strahlkonferenz zu Cambridge am 27. Juli 1928.

2) A. Smekal, Ztschr. f. Phys. 10. S. 275. 1922.

3) S. Rosseland, Ztschr. f. Phys. 14. S. 173. 1923.

4) Vgl. K. F. Bonhoeffer u. L. Farkas, Ztschr. f. phys. Chem. 134. S. 337. 1928; R. de L. Kronig, Ztschr. f. Phys. 50. S. 347. 1928; sowie ein früherer theoretischer Versuch von M. Polanyi u. E. Wigner, Ztschr. f. Phys. 33. S. 429. 1925.

5) A. Smekal, Ann. d. Phys. 81. S. 391. 1926; Phys. Ztschr. 27. S. 831. 1926.

im Zweierstoß notwendig machen. Eine solche Vereinigung, z. B. Bindung freier Elektronen durch angeregte Atomionen, müßte aber aus gleichfalls bekannten Gründen die Wahrscheinlichkeit *Null* besitzen, da die Strahlungslosigkeit allgemein nur durch *Dreierstöße* verwirklichbar sein soll; auch der strahlungslose Zerlegungsvorgang sollte daraufhin keine endliche Wahrscheinlichkeit besitzen können.

Beim seinerzeitigen Stand der Kenntnisse schien die Folgerung unausweichlich, daß es zwar Elementarvorgänge der beschriebenen Art wirklich gibt, daß diese jedoch nicht in voller Strenge strahlungslos seien, sondern von einer, wenn auch meist sehr geringfügigen Ausstrahlung begleitet sein müßten. Im folgenden soll gezeigt werden, daß dieser wenig befriedigende Ausweg als hinfällig zu betrachten ist, da *wellenmechanisch für die strahlungslose Bindung im Zweierstoß eine endliche Wahrscheinlichkeit durchaus möglich und notwendig ist.*

2. Die bisher für unüberwindlich angesehene Zweierstoßschwierigkeit beruht darauf, daß die gleichzeitige Befriedigung der Forderungen des Energie- und des Impulssatzes unter der Voraussetzung absolut scharfer Energie- und Impulsbeträge ohne Ausstrahlung unmöglich ist, falls nicht von vornherein für die Relativenergie des zusammenstoßenden Systempaares eine ganz bestimmte Größe vorgeschrieben ist — was als unendlich unwahrscheinlich angesehen wird. Der Glaube an die Berechtigung dieser Festsetzung wird jedoch erschüttert, sobald man darauf aufmerksam wird, daß die Zweierstoßschwierigkeit im Grunde genommen bereits bei der elementaren *Lichtquantenabsorption* vorliegen sollte, hier aber offensichtlich nicht besteht. Nach Einstein wird zugleich mit der Lichtenergie $h\nu$ der Lichtimpuls $h\nu/c$ übertragen, welche Größen, mit Energie und Impuls des absorbierenden Atomsystems zusammengesetzt, Energie und Impuls des „angeregten“ Systems ergeben müssen. Wären die Translationsgeschwindigkeit und die beteiligten Energiestufen des Atomsystems, sowie die eingestrahlte Frequenz ν absolut scharf, dann müßten die Erhaltungssätze für jedes Lichtquant $h\nu$ genau dazu passende Translationsgeschwindigkeiten erfordern und jeder Einzelvorgang müßte auch hier als ein unendlich unwahrscheinliches Ereignis gelten. Nun ist der Absorptionskoeffizient aber *endlich*

und dies kommt offenbar dadurch zustande, daß die eingestrahlte Spektrallinie eine (wahre) endliche Breite besitzt, daß die Energiestufen nicht scharf sind usw., ja vielleicht sogar, daß die absolut scharfe Erfüllung der Erhaltungssätze gar nicht möglich oder sinnvoll ist. Man braucht hier nur daran zu denken, welche Einschränkungen bezüglich der Bedeutung solcher Aussagen in den Heisenbergschen Unschärferelationen ihren übersichtlichsten Ausdruck erhalten haben. Die statistische Häufigkeit von Molekularereignissen bedeutet eben etwas von den Aussagen der Erhaltungssätze Grundverschiedenes[1]) und kann daher aus der unmittelbaren Anwendung der letzteren nicht ableitbar sein.

3. Mit unserem Beispiel der Lichtquantenabsorption ist gezeigt, daß auch der *Existenz eines endlichen Absorptionskoeffizienten für die strahlungslose Zweierstoßvereinigung materieller Gebilde* kein prinzipielles Hindernis entgegenstehen kann. Dies gilt namentlich von dem Bestehen eines *endlichen Absorptionsvermögens von* (angeregten) *Atomionen für freie Elektronen,* welches zudem erforderlich ist zur Vollendung der tiefgehenden Analogie zwischen Elektronen- und Lichtquantenvorgängen, die in letzter Zeit namentlich durch die Entdeckung der Elektroneninterferenzen von Davisson und Germer große Klarheit erlangt hat. Die allgemeinste Art der elementaren Wechselwirkung zwischen freien Elektronen und Atomsystemen ist durch die Stoßprozesse gegeben, welche dem Franck-Hertzschen Elektronenstoßverfahren zugrunde liegen. Ihr entspricht Zug um Zug als allgemeinste Art der Wechselwirkung zwischen Strahlung und Atomsystemen der seinerzeit als „anomale Zerstreuung“ eingeführte *optische* Comptoneffekt[2]), welcher kürzlich durch die Versuche von Raman sowie Landsberg und Mandelstam[3]) eine so schöne experimentelle Bestätigung erfahren hat. Die Raman-Zerstreuung des Lichtes kann zerlegt gedacht werden in einen absorptionsähnlichen und einen emissionsähnlichen Teilprozeß, woraus sich ergibt, daß echte Strahlungsabsorption und -emission als Grenzfälle dieser Elementarprozesse an-

---

1) Vgl. etwa N. Bohr, Naturwiss. 16. S. 245. 1928.

2) A. Smekal, Naturwiss. 11. S. 873. 1923; 16. S. 612. 1928.

3) C. V. Raman, Ind. Journ. of Phys. 2. S. 387, 399. 1928; G. Landsberg u. L. Mandelstam, Ztschr. f. Phys. 50. S. 769. 1928.

zusehen sind wie in der klassischen Lichttheorie.1) Will man die Franck-Hertz-Zerstreuung der stoßenden Elektronen an Atomsystemen in analoger Weise auffassen, dann braucht man neben der bereits bekannten Auger-Elektronenemission noch die in Rede stehende Elektronenabsorption.

4. Nach den vorstehenden Überlegungen muß eine endliche Wahrscheinlichkeit von strahlungslosen Zweierstoßbindungen als *wellenmechanischer Effekt* angesprochen werden. In der Tat haben — ohne Bezugnahme auf die vorstehend erörterten Schwierigkeiten — Wentzel und Fues unabhängig voneinander für die inverse strahlungslose Auger-Elektronenemission auf wellenmechanischem Wege größenordnungsmäßig erfolgreiche endliche Wahrscheinlichkeiten errechnet.2) Damit ist zugleich wenigstens für *diesen* Fall endgültig gezeigt worden, daß die Auger-Elektronenemission prinzipiell *nicht* auf eine „innere" Absorption der vom gleichen Atom ausgesandten Röntgenstrahlung zurückführbar ist, wie es aus anderen Gründen schon früher gefolgert worden war.3) Da die Sachlage bei den β-Linienspektren völlig analog ist, haben jene Gründe auch hier eine erhöhte Berechtigung erlangt, insbesondere wenn es gelungen sein wird, die *quantenmechanische Einheitlichkeit des Systems Kern plus Elektronenhülle* experimentell etwa durch Nachweis von Resonanzerscheinungen zu belegen.4)

5. Während z. B. die Auger-Prozesse *Spontanprozesse* darstellen, sind die dazu inversen Zweierstoßbindungen offenbar als *Elementarvorgänge* aufzufassen, *welche durch „Einstrahlung"*

---

1) A. Smekal, Ztschr. f. Phys. 32. S. 241. 1925; 34. S. 81. 1925; W. Pauli, Handbuch der Physik 23. S. 26ff. 1926.

2) G. Wentzel, Ztschr. f. Phys. 43. S. 524. 1927; E. Fues, Ztschr. f. Phys. 43. S. 726. 1927. Wegen vermeintlichen Fehlens korrespondierender klassischer Vorgänge hatte der Verf. ursprünglich die quantenmechanische Existenz solcher Wahrscheinlichkeiten nicht für möglich gehalten.

3) Ann. d. Phys. 81. S. 391. 1926; Phys. Ztschr. 27. S. 831. 1926.

4) Vorläufige Messungen von „internal absorption coefficients" im RaC-β,γ-Spektrum, über welche C. D. Ellis anläßlich der Cambridgekonferenz berichtete, haben einen solchen Effekt für die spektrale Umgebung von $\lambda_\gamma = 8{,}66$ ÅE sehr wahrscheinlich gemacht, also für dieselbe γ-Linie, auf deren anormales Verhalten nach Thibaud in diesem Zusammenhange bereits in Ann. d. Phys. 81. S. 399. 1926 hingewiesen worden war.

freier Elektronen eines umgebenden Elektronenwellenfeldes erzwungen werden. Im Falle statistischen Wärmegleichgewichtes müssen spontane und erzwungene Prozesse einander äquilibrieren. Die Wahrscheinlichkeit der Spontanprozesse ist temperatur*un*abhängig, jene der erzwungenen Prozesse muß dagegen im allgemeinen temperaturabhängig sein, auch wenn die mit der Temperatur notwendig eintretende Zunahme der Anzahl der freien Elektronen — des Ionisationsgrades — gesondert berücksichtigt wird. Wärmegleichgewicht bei beliebigen Temperaturen ist also nur dann möglich, wenn es neben der spontanen Elektronenemission noch eine *temperaturabhängige, vom Elektronenwellenfelde erzwungene Elektronenemission* gibt, die mit Mehrfachstößen von Elektronen natürlich nichts zu tun hat. An die Seite der *„positiven“ Elektroneneinstrahlung* tritt daher noch eine *„negative“ Elektroneneinstrahlung* und man sieht, daß wir zwangläufig zu einer völligen Analogie mit den elementaren Strahlungsprozessen Einsteins gelangt sind. Für Temperaturgebiete, in welchen die Spontanprozesse gegen die erzwungenen Emissionsprozesse gänzlich zurücktreten, muß bei Wärmegleichgewicht eine gegenseitige Äquilibrierung der beiden Arten von erzwungenen Prozessen stattfinden. Es kann kaum zweifelhaft sein, daß dies, ebenso wie bei der Strahlung, den Grenzfall beliebig hoher Temperaturen vorstellt, in welchem jedwede Theorie des Elektronengases im Ionisationsgleichgewicht mit Notwendigkeit zu den klassischen Verteilungsgesetzen führt. Die Mitwirkung der Spontanprozesse bei tieferen Temperaturen erfordert dann das Bestehen irgendeiner Form der *Nernstschen Gasentartung*, etwa der Bose-Einsteinschen oder der Fermi-Diracschen Fassung der Quantenstatistik. Umgekehrt kann die bereits zweifelsfreie Existenz der Spontanprozesse als Beleg für das Bestehen von Gasentartung auch an Systemen von nicht extrem tiefer Temperaturlage aufgefaßt werden.

6. Zur Ermittlung der Übergangswahrscheinlichkeiten der in Rede stehenden Elementarvorgänge wird man sich grundsätzlich am einfachsten jenes Verfahrens bedienen, das Dirac zur quantenmechanischen Ableitung der elementaren *Strahlungsvorgänge* benutzt hat.[1]) Setzt man die Kenntnis der Über-

---

[1]) P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. A. 114. S. 243, 710. 1927.

gangswahrscheinlichkeiten für die Spontanprozesse als bekannt voraus, dann kann man für jede vorgelegte Form der Quantenstatistik die Übergangswahrscheinlichkeiten für die erzwungenen Prozesse auf Grund der Stationaritätsbedingung für das Wärmegleichgewicht angeben. Da in der vorliegenden Mitteilung nur beabsichtigt ist, die prinzipielle Klärung der in der früheren Annalenarbeit diskutierten Schwierigkeiten anzugeben, soll hier auf die rechnerische Seite dieser Fragen nicht näher eingegangen werden. Ebenso soll auch erst in anderem Zusammenhange erörtert werden, welche Bedeutung der jetzt verständlich gewordenen Möglichkeit strahlungsloser Molekülbildung im Zweierstoß für reaktionskinetische Probleme zukommt.

Zusammenfassung

Die Existenz *spontaner strahlungsloser Zerfallsprozesse* von Atomsystemen erfordert das Bestehen dazu *inverser strahlungsloser Zweierstoßvereinigungen*. Am Beispiel der Lichtquantenabsorption wird gezeigt, daß die bisherige Argumentation gegen die Möglichkeit solcher Vereinigungsprozesse auch die Unmöglichkeit endlicher Absorptionskoeffizienten bedingen müßte. Die Zweierstoßschwierigkeit ist demnach nicht reell und eine endliche wellenmechanische Wahrscheinlichkeit muß auch für die strahlungslose Zweierstoßbindung möglich sein. Zur Aufrechterhaltung des statistischen Wärmegleichgewichtes ist neben der *spontanen* auch noch eine *erzwungene strahlungslose Korpuskularemission* notwendig, um den Effekt der strahlungslosen Zweierstoßbindungen auszugleichen.

In voller Analogie mit Einsteins drei Arten von elementaren Strahlungsprozessen müssen demnach auch für die elementaren Korpuskularprozesse *drei* Arten von Vorgängen postuliert werden: spontane Ausstrahlung, positive und negative Einstrahlung.

Schladming, 1. Oktober 1928.

(Eingegangen 21. Oktober 1928)

Berichtigung zu der Arbeit[1]):

Die Struktur der Grundlinie und einiger anderer Linien des Cadmiumspektrums von Annelise Schrammen. Auf S. 648, Z. 6 und S. 651, Z. 34, ist der Abstand des Trabanten der Grundlinie versehentlich zu $0{,}85 \cdot 10^{-3}$ ÅE angegeben worden anstatt zu $3{,}5 \cdot 10^{-3}$ ÅE, wie aus Fig. 4 folgt.

Jena, den 26. Nov. 1928.

---

[1]) Annelise Schrammen, Ann. d. Phys. 87. S. 638. 1928.

ANNALEN DER PHYSIK
VIERTE FOLGE. BAND 87
1928 № 24

---

1. *Gegenseitige Induktion zwischen Wechselstromfreileitungen von endlicher Länge*;

von Felix Pollaczek
(Mitteilung aus dem Telegraphentechnischen Reichsamt)

I. Teil

1. Allgemeines

Eine wechselstromdurchflossene Freileitung ruft bekanntlich im Erdboden Wirbelströme hervor, auf deren Feld es bei der Beurteilung der induktiven Störungen in Nachbarleitungen ebensosehr ankommt, wie auf das primäre Magnetfeld der störenden Leitung.

Für die Rechnung pflegt man die Erde als elektrisch homogen (oder aus zwei homogenen Schichten bestehend) und von ebener Oberfläche vorauszusetzen und die Leitungen als unendlich dünn anzunehmen; außerdem wurde bisher die induzierende Leitung als unendlich lang vorausgesetzt.[1]) Diese letztere Annahme aber ist insbesondere dann nicht gerechtfertigt, wenn der Abstand zwischen den beiden einander induzierenden Leitungen von gleicher Größenordnung ist wie die Leitungslängen selbst, und wir verzichten hier auf sie, indem wir, unter Beibehaltung der sonstigen Idealisierungen des Problems, beide Leitungen als Drahtstücke von endlicher Länge voraussetzen.

Bezeichnet man, in komplexer Schreibweise, den induzierenden Wechselstrom mit $J = |J| e^{+i\omega t}$, so kann für die in

---

1) F. Pollaczek, „Über das Feld einer unendlich langen wechselstromdurchflossenen Einfachleitung“, ENT 3. S. 339. 1926. — „Über die Induktionswirkungen einer Wechselstromeinfachleitung“, ENT 4. S. 18. 1927. — J. R. Carson, „Wave propagation in overhead wires“, Bell Syst. Techn. Journ. 5. S. 539. 1926. — G. Haberland, Ztschr. f. angew. Math. u. Mech. 6. S. 366. 1926.

einer sekundären Leitung induzierte, dem Strom J proportionale Spannung E formal geschrieben werden:

$$E = -M\frac{\partial J}{\partial t} = -i\,\omega\, M J,$$

und es handelt sich dann im wesentlichen um die Bestimmung des komplexen und frequenzabhängigen Proportionalitätsfaktors M, des „Gegeninduktionskoeffizienten“ zwischen induzierter und induzierender Leitung; M erweist sich,

$$k = e^{\frac{3i\pi}{4}}\sqrt{4\pi\,\omega\,\sigma}$$

(σ = elektromagnetisch gemessene Leitfähigkeit des Erdbodens) gesetzt, als eine analytische Funktion der mit k multiplizierten Koordinaten der Leitungsenden.

Wir berechnen hier insbesondere das M zweier paralleler Einfachleitungen und führen es zurück auf zwei andere Größen: 1. den (bereits bekannten)[1] Gegeninduktionskoeffizienten M zwischen einer unendlich langen induzierenden Leitung und einem ihr parallelen Leiter von der Länge 1; 2. den Gegeninduktionskoeffizienten $\Psi(l)$ zwischen zwei parallelen Leitungen (Fig. 6), deren nahe Enden um l voneinander entfernt sind und deren ferne Enden im Unendlichen liegen.

Weiter werden einige andere Gegeninduktionskoeffizienten, z. B. zwischen zwei horizontalen, einander rechtwinklig kreuzenden Leitungen, bestimmt. Unsere Formeln gelten auch für induzierende Leitungen von geringer Länge; dies ist von Bedeutung für die Induktivitätsmessungen an Versuchsleitungen, durch welche man klarzustellen sucht, wie weit die auf der Annahme konstanter Erdleitfähigkeit beruhende Theorie mit der Wirklichkeit im Einklange ist.

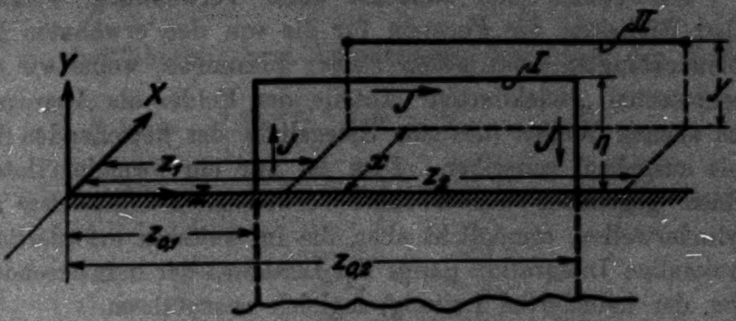
Ebenso wie die Annahme konstanter Bodenleitfähigkeit ist auch unsere Voraussetzung der idealen Erdung (§ 2) willkürlich; sie hat naturgemäß erheblichen Einfluß auf die Gestalt derjenigen Formeln, welche sich auf kürzere Leitungen mit zwei einander nahe liegenden Enden beziehen, was bei den Anwendungen zu beachten ist.

---

[1] a. a. O. Anm. 1, S. 965.

2. Formeln für die Felder vertikal- und horizontalachsiger Dipole

Wir legen eine induzierende Wechselstromleitung von endlicher Länge zugrunde, die in der Höhe η oberhalb der Erdoberfläche verlaufe; die beiden Leitungsenden seien durch senkrechte Zuleitungen geerdet, und, um von unseren Formeln den Einfluß einer schlechten Erdung fernzuhalten, nehmen wir weiter an, daß diese Zuleitungen unendlich weit senkrecht ins Erdinnere fortgeführt sind (Fig. 1).



I induzierende geerdete Leitung
II induzierte Parallelleitung

Fig. 1

Um das elektromagnetische Feld dieser Leitung zu berechnen, kann man sie in wechselstromdurchflossene Leiterelemente, d. h. in oszillierende Dipole mit teils vertikaler, teils horizontaler Achse, zerlegt denken und über die Dipolfelder summieren. Was die Stromverteilung (die Größe der Dipolmomente) längs der induzierenden Leitung betrifft, so vernachlässigen wir im oberirdischen Teile die komplexe Leitungsdämpfung, und nehmen sie in den vertikalen unterirdischen Teilen gleich der Erddämpfung an, so daß, mit den im folgenden erklärten Bezeichnungen, an der Stelle $y_0 < 0$ der Strom $J e^{-i k_1 y_0}$ fließt. Die so beschaffene Leitung sei kurz als „ideal geerdet" bezeichnet.

Das von einem vertikal- oder horizontalachsigen Dipole im Zusammenwirken mit der ebenbegrenzten und endlichleitfähigen Erde erzeugte Feld ist bekannt[1]), so daß das von der Leitung nach Fig. 1 im Raum induzierte elektrische Feld $\mathfrak{E}$ durch Integration über bekannte analytische Ausdrücke zu gewinnen ist. Um weiter die in einer zweiten Leitung induzierte Spannung zu ermitteln, hat man längs deren Leitlinie das Integral

---

[1]) A. Sommerfeld, „Über die Ausbreitung der Wellen in der drahtlosen Telegraphie", Ann. d. Phys. (IV. Folge) 28. S. 665. 1909 und 81. S. 1135. 1926.

$$\int \mathfrak{E}_s \, d s$$

zu bilden.

Wir stellen nun zunächst unter Verwendung Gaussscher Einheiten die Formeln für die von den erwähnten Dipolen erzeugten elektrischen Felder zusammen, wobei wir die sogenannten „reflektierten“ Anteile der Felder als Aggregate aus ebenen Wellen (die vom Spiegelbild des betreffenden Dipols ausgehen) schreiben. Dies ist nur ein formaler Unterschied gegenüber der Sommerfeldschen Schreibweise als Zylinderwellen, ermöglicht aber, die im weiteren erforderliche zweimalige Integration (längs der Leitlinien der induzierenden, bzw. der induzierten Leitung) sogleich auszuführen.

a) Horizontalachsiger Dipol

Das Achsenkreuz liege gemäß Fig. 2, und in dem oberhalb der Erdoberfläche ($y_0 > 0$) gelegenen Punkte (x_0, y_0, z_0)

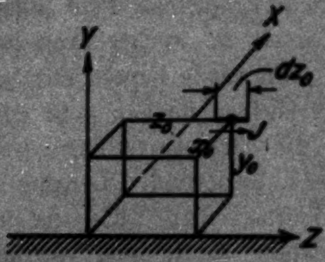


Fig. 2

sei ein wechselstromdurchflossenes horizontales Leiterstück von der Länge dz_0 vorhanden. Das von diesem Element in einem Aufpunkt (x, y, z) oberhalb der Erdoberfläche erzeugte „resultierende“ elektrische Feld (Luftfeld) bezeichnen wir mit $d\mathfrak{E}^{(2)}_{\text{res}}$. Das resultierende Feld kann zerlegt werden in einen primären Anteil $d\mathfrak{E}^*$ und einen reflektierten Anteil $d\mathfrak{E}^{(2)}$:

$$d\mathfrak{E}^{(2)}_{\text{res}} = d\mathfrak{E}^* + d\mathfrak{E}^{(2)}. \tag{1}$$

Die Formeln für $d\mathfrak{E}^*$ und $d\mathfrak{E}^{(2)}$, die zunächst noch die Verschiebungsströme in der Luft mitberücksichtigen, entnehmen wir einer früheren Arbeit.[1,2]

Dort wurden mit $-k_1$, bzw. $-k_2$ die Schwingungskonstanten der Erde bzw. Luft und mit $A\,dz_0$ das Dipolmoment bezeichnet:

$$k_1^2 = \frac{-4\pi i \omega \sigma_1 + \varepsilon_1 \omega^2}{c^2} \approx -\frac{4\pi i \omega \sigma_1}{c^2} \tag{2a}$$

(σ_1, ε_1: Leitfähigkeit bzw. Dielektrizitätskonstante der Erde),

$$k_2^2 = \frac{-4\pi i \omega \sigma_2 + \varepsilon_2 \omega^2}{c^2} \approx \frac{\omega^2}{c^2} \tag{2b}$$

(σ_2, ε_2: Leitfähigkeit bzw. Dielektrizitätskonstante der Luft).

$$A\,dz_0 = -\frac{i\omega J\,dz_0}{c^2 k_2^2}\left(\approx \frac{J\,dz_0}{i\omega}\right). \tag{3}$$

Es gilt nun[3]:

$$\left\{\begin{aligned} & d\mathfrak{E}_x^* = A\,dz_0 \frac{\partial^2}{\partial x\,\partial z}\frac{e^{ik_2 r}}{r}, \quad d\mathfrak{E}_y^* = A\,dz_0 \frac{\partial^2}{\partial y\,\partial z}\frac{e^{ik_2 r}}{r}, \\ & d\mathfrak{E}_z^* = A\,dz_0\left(k_2^2 + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\frac{e^{ik_2 r}}{r}, \\ & \qquad r = \sqrt{(x-x_0)^2 + (y-y_0)^2 + (z - \quad z^2}. \end{aligned}\right. \tag{4}$$

$$\left\{\begin{aligned} & d\mathfrak{E}^{(2)}_{x(y,z)} \\ & = A\,dz_0 \cdot \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\infty} e^{i\lambda[(x-x_0)\cos\varphi + (z-z_0)\sin\varphi] - (y+y_0)\sqrt{\lambda^2 - k_2^2}} \\ & \quad \cdot f_{x(y,z)}\,\lambda\,d\lambda. \end{aligned}\right. \tag{5}$$

---

1) Über die Felder der Wechselstromleitung mit Erde und der Horizontalantenne", ENT 5. S. 295 u. 515. 1927.

2) Es werden die Bezeichnungen der in Anm. 1, S. 965 zitierten Arbeit, in der das sekundäre Luftfeld mit $\mathfrak{E}^{(2)}$ und das Erdfeld mit $\mathfrak{E}^{(1)}$ bezeichnet wurde, beibehalten.

3) a. a. O., Anm. 1, S. 969, Gl. (31 a), (32).

mit

$$(6)\quad\left\{\begin{aligned}
f_x &= \frac{\lambda^2 \sin\varphi\cos\varphi}{\sqrt{II}}\cdot\frac{k_2^2\sqrt{I}+(k_1^2-k_2^2)\sqrt{II}}{k_1^2\sqrt{II}+k_2^2\sqrt{I}}\\
&= \frac{\lambda^2 \sin\varphi\cos\varphi}{\sqrt{II}}\left(1-\frac{2\,k_2^2\sqrt{II}}{k_1^2\sqrt{II}+k_2^2\sqrt{I}}\right)\\
f_y &= i\lambda\sin\varphi\,\frac{k_1^2\sqrt{II}-k_2^2\sqrt{I}}{k_1^2\sqrt{II}+k_2^2\sqrt{I}}\\
&= i\lambda\sin\varphi\left(1-\frac{2k_2^2\sqrt{I}}{k_1^2\sqrt{II}+k_2^2\sqrt{I}}\right)\\
f &= \frac{\lambda^2\sin^2\varphi}{\sqrt{II}}\cdot\frac{k_2^2\sqrt{I}+(k_1^2-2k_2^2)\sqrt{II}}{k_1^2\sqrt{II}+k_2^2\sqrt{I}}+\frac{k_2^2}{\sqrt{II}}\cdot\frac{\sqrt{II}-\sqrt{I}}{\sqrt{II}+\sqrt{I}}\\
&= -\frac{k_2^2-\lambda^2\sin^2\varphi}{\sqrt{II}}+\frac{2k_2^2}{\sqrt{I}+\sqrt{II}}-\frac{2k_2^2\lambda^2\sin^2\varphi}{k_1^2\sqrt{II}+k_2^2\sqrt{I}}.
\end{aligned}\right.$$

Hierbei ist zur Abkürzung gesetzt:

$$(7)\qquad \sqrt{\lambda^2-k_1^2}=\sqrt{I},\quad \sqrt{\lambda^2-k_2^2}=\sqrt{II}.^{1)}$$

Wir führen nun zunächst (5), (6) in eine für die weitere Rechnung geeignete Form über, und ziehen hierzu die bekannte Formel:

$$(8)\qquad \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi}d\varphi\int_0^{\infty}e^{i\lambda x\cos\varphi+i\lambda z\sin\varphi-y\sqrt{\lambda^2-k^2}}\frac{\lambda\,d\lambda}{\sqrt{\lambda^2-k^2}}=\frac{e^{ikr}}{r},$$

$$r=\sqrt{x^2+y^2+z^2}$$

(Aufspaltung einer Kugelwelle in ebene, i. a. gedämpfte Wellen) heran. Mittels (8) kann man in (5) die Integration über die ersten Summanden $\left(\frac{\lambda^2\sin\varphi\cos\varphi}{\sqrt{II}}\right.$ usw.) der umgeformten Ausdrücke (6) sogleich vollziehen und erhält nach elementaren Zwischenrechnungen

$$(9)\qquad d\mathfrak{E}^{(2)}=-d\mathfrak{E}^{2*}+d\mathfrak{E}',$$

---

1) Bezüglich der Vorzeichen: In diesen Formeln ist k_1 eine Zahl vom arc $3\pi/4$ und k_2 eine negative Zahl ($-2\pi/k_2$ = Wellenlänge in Luft). Die Quadratwurzeln $\sqrt{I}$ und $\sqrt{II}$ sind stetige Funktionen von λ, für welche $\sqrt{I}\approx\lambda$, $\sqrt{II}\approx\lambda$ für $\lambda\to\infty$ gilt; für $\lambda - |k_2|$ ist unter $\sqrt{\lambda^2-k_2^2}$ eine positivimaginäre Zahl verstanden. Aus diesen Bestimmungen folgt insbesondere:

$$(7\text{a})\qquad \left(\sqrt{\lambda^2-k^2}\right)_{\lambda=0}=-ik.$$

mit

$$(10)\quad \begin{cases} d\mathfrak{E}^{**} = \Bigl(A\,dz_0 \dfrac{\partial^2}{\partial x\,\partial z}\dfrac{e^{ik_2\varrho}}{\varrho},\; A\,dz_0 \dfrac{\partial^2}{\partial y\,\partial z}\dfrac{e^{ik_2\varrho}}{\varrho}, \\ \qquad A\,dz_0\Bigl(k_2^2 + \dfrac{\partial^2}{\partial z^2}\Bigr)\dfrac{e^{ik_2\varrho}}{\varrho}\Bigr), \\ \varrho = \sqrt{(x-x_0)^2 + (y+y_0)^2 + (z-z_0)^2} \end{cases}$$

und

$$(11)\quad \begin{cases} d\mathfrak{E}' = 2A\,k_2^2\,dz_0 \dfrac{1}{2\pi}\displaystyle\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\infty} \lambda\,d\lambda \Bigl(\dfrac{\partial^2}{\partial x\,\partial z}\dfrac{e^v}{N},\; \dfrac{\partial^2}{\partial y\,\partial z}\dfrac{e^v\sqrt{I}}{N\sqrt{II}}, \\ \qquad\qquad \dfrac{\partial^2}{\partial z^2}\dfrac{e^v}{N} + \dfrac{e^v}{\sqrt{I}+\sqrt{II}}\Bigr); \end{cases}$$

zur Abkürzung ist hierin gesetzt:

$$(12)\quad k_1^2\sqrt{II} + k_2^2\sqrt{I} = N, \quad i\lambda[(x-x_0)\cos\varphi + (z-z_0)\sin\varphi] - (y+y_0)\sqrt{\lambda^2 - k_2^2} = v.$$

Durch (9), (10) wird das reflektierte Feld $d\mathfrak{E}^{(2)}$ zerlegt in $-d\mathfrak{E}^{**}$, das Primärfeld eines zu dem gegebenen Dipole spiegelbildlichen und mit 180° Phasenverschiebung oszillierenden Dipols und $d\mathfrak{E}'$, einen Bestandteil, der bei ideal spiegelnder Erde ($\sigma_1 = \infty$, $|k_1| = \infty$) verschwindet.

Setzt man (4), (9), (10) in (1) ein, so folgt, mit $\mathfrak{k}$ als Einheitsvektor der positiven z-Richtung:

$$d\mathfrak{E}^{(2)}_{\mathrm{res}} = A\,dz_0 \operatorname{grad} \frac{\partial}{\partial z}\Bigl(\frac{e^{ik_2 r}}{r} - \frac{e^{ik_2\varrho}}{\varrho}\Bigr) + \mathfrak{k}\,A\,k_2^2\,dz_0\Bigl(\frac{e^{ik_2 r}}{r} - \frac{e^{ik_2\varrho}}{\varrho}\Bigr) + d\mathfrak{E}',$$

oder, da hier $\dfrac{\partial}{\partial z} = -\dfrac{\partial}{\partial z_0}$ ist,

$$(13)\quad \begin{cases} d\mathfrak{E}^{(2)}_{\mathrm{res}} = -A\,dz_0 \operatorname{grad} \dfrac{\partial}{\partial z_0}\Bigl(\dfrac{e^{ik_2 r}}{r} - \dfrac{e^{ik_2\varrho}}{\varrho}\Bigr) \\ \qquad + \mathfrak{k}\,A\,k_2^2\,dz_0\Bigl(\dfrac{e^{ik_2 r}}{r} - \dfrac{e^{ik_2\varrho}}{\varrho}\Bigr) + d\mathfrak{E}' \end{cases}$$

(elektrisches Luftfeld eines horizontalachsigen Dipols).

b) Vertikalachsiger Dipol

Das stromdurchflossene Leiterelement (Fig. 8) von der Länge dy_0 liege wieder in (x_0, y_0, z_0) mit $y_0 > 0$. Das von ihm in der Luft, bzw. in der Erde hervorgerufene Feld läßt

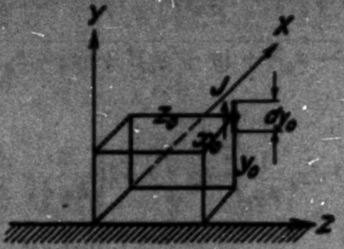


Fig. 8

sich aus je einer Hertzschen Funktion $\Pi^{(2)}$ bzw. $\Pi^{(1)}$ ableiten, und zwar ist, mit j als Einheitsvektor der positiven y-Richtung:

$$\text{(14a)} \qquad d\mathfrak{E}^{(1)}_{\text{res}} = A\,dy_0 \operatorname{grad} \frac{\partial \Pi^{(1)}}{\partial y} + \mathfrak{j}\,A\,k_1^2\,dy_0\,\Pi^{(1)}, \qquad y \leqq 0,$$

$$\text{(14b)} \qquad d\mathfrak{E}^{(2)}_{\text{res}} = A\,dy_0 \operatorname{grad} \frac{\partial \Pi^{(2)}}{\partial y} + \mathfrak{j}\,A\,k_2^2\,dy_0\,\Pi^{(2)}, \qquad y \geqq 0;$$

hierbei gilt für die Hertzschen Funktionen[1]):

$$\text{(15a)} \quad \begin{cases} \Pi^{(1)} = \int\limits_0^\infty J_0\left(\lambda\sqrt{(x-x_0)^2+(z-z_0)^2}\right) e^{y\sqrt{\lambda^2-k_1^2}-y_0\sqrt{\lambda^2-k_2^2}} \\ \qquad \cdot \frac{2k_2^2}{N}\,\lambda\,d\lambda, \quad y \leqq 0, \end{cases}$$

$$\text{15b)} \quad \begin{cases} \Pi^{(2)} = \frac{e^{ik_2 r}}{r} + \int\limits_0^\infty J_0\left(\lambda\sqrt{(x-x_0)^2+(z-z_0)^2}\right) e^{-(y+y_0)\sqrt{\lambda^2-k_2^2}} \\ \qquad \cdot \frac{k_1^2\sqrt{II}-k_2^2\sqrt{I}}{N} \cdot \frac{\lambda\,d\lambda}{\sqrt{II}}, \quad y \geqq 0. \end{cases}$$

Zur Aufspaltung der hierin enthaltenen Zylinderwellen in ebene Wellen dient die folgende Integraldarstellung der Besselschen Funktion J_0:

$$\text{(16)} \quad J_0\left(\lambda\sqrt{(x-x_0)^2+(z-z_0)^2}\right) = \frac{1}{2\pi}\int\limits_0^{2\pi} e^{i\lambda[(x-x_0)\cos\varphi+(z-z_0)\sin\varphi]}\,d\varphi.$$

---

[1]) A. Sommerfeld, a. a. O.

Setzt man (16) in (15b) ein, zerlegt den dritten Faktor des Integranden folgendermaßen:

$$\frac{k_1^2\sqrt{II}-k_2^2\sqrt{I}}{N}=1-\frac{2k_2^2\sqrt{I}}{N}$$

und wendet die Gl. (8) an, so folgt:

$$(17)\left\{\begin{aligned}&\Pi^{(2)}=\frac{e^{ik_2r}}{r}+\frac{e^{ik_2\varrho}}{\varrho}\\&\qquad-\frac{2k_2^2}{2\pi}\int\limits_0^{2\pi}d\varphi\int\limits_0^{\infty}e^{i\lambda[(x-x_0)\cos\varphi+(z-z_0)\sin\varphi]-(y+y_0)\sqrt{\lambda^2-k_2}}\\&\qquad\cdot\frac{\sqrt{I}}{N\sqrt{II}}\lambda\,d\lambda.\end{aligned}\right.$$

Durch (17) wird die Hertzsche Funktion des resultierenden Luftfeldes zerlegt in die Hertzsche Funktion des gegebenen Dipols und die seines Spiegelbildes, nebst einem Bestandteil, der bei ideal spiegelnder Erde verschwindet. Setzt man (17) in die Gl. (14b) ein, so folgt, in formaler Analogie zu (13), (11):

$$(18)\left\{\begin{aligned}&d\mathfrak{E}^{(2)}_{\text{res}}=-A\,dy_0\operatorname{grad}\frac{\partial}{\partial y_0}\left(\frac{e^{ik_2r}}{r}-\frac{e^{ik_2\varrho}}{\varrho}\right)\\&\qquad+\mathrm{j}\,A\,k_2^2\,dy_0\left(\frac{e^{ik_2r}}{r}+\frac{e^{ik_2\varrho}}{\varrho}\right)+d\mathfrak{E}'',\end{aligned}\right.$$

$$(19)\left\{\begin{aligned}&d\mathfrak{E}''=-2A\,k_2^2\,dy_0\cdot\frac{1}{2\pi}\int\limits_0^{2\pi}d\varphi\int\limits_0^{\infty}\lambda\,d\lambda\left(\frac{\partial^2}{\partial x\,\partial y}\,\frac{e^{v}\sqrt{I}}{N\sqrt{II}},\right.\\&\qquad\left.\left(k_2^2+\frac{\partial^2}{\partial y^2}\right)\frac{e^{v}\sqrt{I}}{N\sqrt{II}},\ \frac{\partial^2}{\partial z\,\partial y}\,\frac{e^{v}\sqrt{I}}{N\sqrt{II}}\right)\end{aligned}\right.$$

(elektrisches Luftfeld eines vertikalachsigen Luftdipols).

Die Gl. (14a), (15a) liefern das Erdfeld eines in Luft befindlichen Dipols; um daraus das hier wegen der Erdungszuleitungen unserer Wechselstromleitung benötigte Luftfeld eines in der Erde, in (x_0, y_0, z_0), $y_0 < 0$, befindlichen Dipols abzuleiten, hat man in ihnen die Materialkonstanten k_1 und k_2 zu vertauschen und die Vorzeichen der y- und z-Koordinaten, bzw. -Komponenten umzukehren und erhält:

$$\left\{\begin{aligned} d\mathfrak{E}''' &= 2 A k_2^2 \, dy_0 \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\infty} \lambda \, d\lambda \\ &\left(\frac{\partial^2}{\partial x \partial y} \frac{e^w}{N}, \quad \left(k_2^2 + \frac{\partial^2}{\partial y^2}\right) \frac{e^w}{N}, \quad \frac{\partial^2}{\partial z \partial y} \frac{e^w}{N} \right), \\ w &= i\lambda[(x - x_0)\cos\varphi + (z - z_0)\sin\varphi] - y\sqrt{II} + y_0\sqrt{I} \end{aligned}\right.$$

(elektrisches Luftfeld eines vertikalachsigen Erddipols).

3. Die Formeln für den Gegeninduktionskoeffizienten zweier parallelen Einfachleitungen

Wir haben jetzt über die von den einzelnen Elementen unserer Leitung erzeugten Felder zu summieren. Die Leitung liege in der y-z-Ebene des Koordinatensystems, so daß $x_0 = 0$ zu setzen ist; die z-Koordinaten der beiden Erdzuleitungen seien mit $z_{0,1}$ und $z_{0,2}$ bezeichnet. Um das gesamte im Aufpunkt (x, y, z) vorhandene Feld $\mathfrak{E}(x, y, z)$ zu erhalten, hat man $\int d\mathfrak{E}^{(2)}_{\mathrm{res}}$ längs der Wechselstromleitung (Fig. 1) zu bilden; man hat also den mit $e^{-ik_1 y_0}$ multiplizierten Ausdruck (20) für $z_0 = z_{0,1}$ von $y_0 = -\infty$ bis $y_0 = 0$ und für $z_0 = z_{0,2}$ von $y_0 = 0$ bis $y_0 = -\infty$ zu integrieren, den Ausdruck (18) für $z_0 = z_{0,1}$ von $y_0 = 0$ bis $y_0 = \eta$ und für $z_0 = z_{0,2}$ von $y_0 = \eta$ bis $y_0 = 0$, schließlich den Ausdruck (13) für $y_0 = \eta$ von $z_0 = z_{0,1}$ bis $z_0 = z_{0,2}$. Hierbei fällt das Integral über den ersten Summanden rechts in (13) und (18)

$$-A\left[\frac{e^{ik_2 r}}{r} - \frac{e^{ik_2 \varrho}}{\varrho}\right]_{z_{0,1}}^{z_{0,2}}, \quad y_0 = 0$$

fort, da für $y_0 = 0$ $r = \varrho$ ist. Für die hauptsächlich in Betracht kommende z-Komponente von $\mathfrak{E}(x, y, z)$ ergibt sich daher:

$$(21)\left\{\begin{aligned} \mathfrak{E}_z &= A k_2^2 \int_{z_{0,1}}^{z_{0,2}} \left(\frac{e^{ik_2 r}}{r} - \frac{e^{ik_2 \varrho}}{\varrho}\right) dz_0 \\ &+ \int_{z_{0,1}}^{z_{0,2}} d\mathfrak{E}_z' \Big|_{y_0 = \eta} - \left[\int_{-\infty}^{0} d\mathfrak{E}_z''' + \int_0^{\eta} d\mathfrak{E}_z''\right]_{z_{0,1}}^{z_{0,2}}. \end{aligned}\right.$$

Wir befassen uns hier nur mit den Induktionswirkungen technischer Wechselströme von niederer Frequenz und setzen alle Koordinaten als klein gegen die entsprechende Wellenlänge $\lambda = \frac{2\pi}{-k_2}$ voraus, also $(z_{0,2} - z_{0,1})\,|k_2| < 1$ usw. Man darf daher $k_2 = 0$ setzen $\left(\Delta k_2^2 = -\frac{i\omega J}{c^2}\right)$ und erhält für $\mathfrak{E}_z$, wenn man die Ausdrücke (11), (18), (19) einsetzt $\left(\sqrt{II} = \lambda,\ N = k^2\lambda,\ x_0 = 0\right)$ und statt k_1 von jetzt ab k schreibt,

$$\text{(22)}\quad \left\{\begin{aligned} &\mathfrak{E}_z = -\frac{i\omega J}{c^2} \\ &\cdot\left\{\int_{z_{0,1}}^{z_{0,2}} d z_0 \left[\frac{1}{r} - \frac{1}{\varrho} + \frac{1}{\pi}\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\infty} e^{i\lambda[i x\cos\varphi + i(z-z_0)\sin\varphi - (y+\eta)]}\right.\right. \\ &\qquad\qquad \left.\cdot\left(\frac{-\lambda^2\sin^2\varphi}{k_2^2\lambda} + \frac{1}{\sqrt{\lambda^2 - k_2^2} + \lambda}\right)\lambda\, d\lambda\right] \\ &-\left[-\int_{-\infty}^{0} d y_0 \frac{\partial}{\partial z}\frac{1}{\pi}\int_0^{2\pi} d\varphi\right. \\ &\qquad\qquad \cdot\int_0^{\infty} e^{i\lambda[x\cos\varphi + (z-z_0)\sin\varphi] - y\lambda + y_0(\sqrt{\lambda^2-k^2} - ik)}\,\frac{\lambda\, d\lambda}{k^2} \\ &+\int_0^{\eta} d y_0 \frac{\partial}{\partial z}\frac{1}{\pi}\int_0^{2\pi} d\varphi \\ &\qquad\qquad \left.\left.\cdot\int_0^{\infty} e^{i\lambda[x\cos\varphi + (z-z_0)\sin\varphi] - (y+y_0)\lambda}\,\frac{\sqrt{I}\, d\lambda}{k^2}\right]_{z_{0,1}}^{z_{0,2}}\right\}. \end{aligned}\right.$$

Die in einer zweiten, der z-Achse parallelen Leitung (Fig. 1) mit den Endpunkten $(x,\ y,\ z_1)$ und $(x,\ y,\ z_2)$ induzierte Spannung ist gleich

$$\text{(23)}\qquad E = \int_{z_1}^{z_2} \mathfrak{E}_z\, d z = -M\frac{\partial J}{\partial t} = -i\omega J M,$$

so daß der Gegeninduktionskoeffizient M durch Integration des Klammerausdruckes $\{\ldots\}$ von (22) nach z erhalten wird. Um nun die drei $(\varphi,\ \lambda)$-Doppelintegrale in (22) unter dem Integralzeichen nach z und z_0 bzw. η_0 integrieren zu dürfen, hat man einige formale Operationen vorzunehmen. In dem ersten Doppelintegral in (22) verlegen wir den φ-Integrationsweg in eine die Punkte $i\varepsilon\,(\varepsilon > 0)$ und $2\pi + i\varepsilon$ verbindenden Gerade[1]) und schreiben es so um:

$$(24)\quad \left\{\begin{aligned} J^{(1)} &= \frac{1}{\pi}\int\limits_{i\varepsilon}^{2\pi+i\varepsilon} d\varphi \int\limits_0^{\infty} e^{\lambda[i x\cos\varphi + i(z-z_0)\sin\varphi - (y+\eta)]} \\ &\quad\cdot\left[\left(\frac{-\lambda^2\sin^2\varphi}{k^2\lambda} + \frac{1}{-ik}\right) + \left(\frac{1}{\sqrt{\lambda^2-k^2}+\lambda} - \frac{1}{-ik}\right)\right]\lambda\,d\lambda. \end{aligned}\right.$$

Mit Hilfe der für $k = 0$ zu nehmenden Formel (8) ergibt sich hier der erste Bestandteil als gleich

$$-\frac{2}{k^2}\frac{\partial^2}{\partial z\,\partial z_0}\frac{1}{\varrho} + \frac{2}{ik}\frac{\partial}{\partial y}\frac{1}{\varrho}$$

und der zweite Bestandteil, dessen Integrand für $\lambda = 0$ so wie λ^2 verschwindet[2]), darf unter dem $\int$-Zeichen nach z und z_0 integiert werden, also

$$(24\,\mathrm{a})\quad \left\{\begin{aligned} \iint J^{(1)}\,dz\,dz_0 &= -\frac{2}{k^2\varrho} + \frac{2}{ik}\frac{\partial}{\partial y}\iint\frac{dz\,dz_0}{\varrho} \\ &\quad + \frac{1}{\pi}\int\limits_{i\varepsilon}^{2\pi+i\varepsilon}\frac{d\varphi}{\sin^2\varphi}\int\limits_0^{\infty} e^{i\lambda[x\cos\varphi + (z-z_0)\sin\varphi] - (y+\eta)\lambda} \\ &\quad\cdot\left(\frac{1}{\sqrt{\lambda^2-k^2}+\lambda} + \frac{1}{ik}\right)\frac{d\lambda}{\lambda}. \end{aligned}\right.$$

Ähnlich wird für das dritte Integral in (22):

$$(25)\quad \left\{\begin{aligned} J^{(3)} &= \frac{1}{\pi}\int\limits_0^{2\pi} d\varphi\int\limits_0^{\infty} e^{\lambda[i x\cos\varphi + i(z-z_0)\sin\varphi - (y+y_0)]}\frac{\sqrt{I}\,d\lambda}{k^2} = \frac{2}{ik\varrho} \\ &\quad + \frac{1}{\pi}\int\limits_0^{2\pi} d\varphi\int\limits_0^{\infty} e^{\lambda[i x\cos\varphi + i(z-z_0)\sin\varphi - (y+y_0)]}\frac{\sqrt{I}+ik}{k^2}\,d\lambda. \end{aligned}\right.$$

$$(25\,\mathrm{a})\quad \left\{\begin{aligned} \int\limits_0^{\eta} J^{(3)}\,dy_0 &= \frac{2}{ik}\int\limits_0^{\eta}\frac{dy_0}{\varrho} \\ &\quad - \left[\frac{1}{\pi}\int\limits_0^{2\pi} d\varphi\int\limits_0^{\infty} e^{\lambda[i x\cos\varphi + i(z-z_0)\sin\varphi - (y+y_0)]}\frac{\sqrt{I}+ik}{k^2\lambda}\,d\lambda\right]_{y_0=0}^{y_0=\eta}. \end{aligned}\right.$$

---

[1] ε muß so klein gewählt werden, daß der Exponent

$$i x\cos\varphi + i(z-z_0)\sin\varphi - y - \eta$$

für alle Punkte des neuen Integrationsweges negativen Realteil behält; andernfalls würde in (24) das Integral nach λ divergieren.

[2] Vgl. Anm. 1, S. 970, (Gl. (7a).

Mit Hilfe der Gl. (24a), (25a) erhält man aus (22), (23) für M folgenden Ausdruck:

$$26)\quad \left\{ \begin{aligned} M = \frac{1}{c^2}\,[&\Phi(z_2 - z_{0,2}) - \Phi(z_2 - z_{0,1}) - \Phi(z_1 - z_{0,2}) \\ &+ \Phi(z_1 - z_{0,1})], \end{aligned} \right.$$

mit

$$\begin{aligned} \Phi(z - z_0) = &\int dz \int dz_0 \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{\varrho}\right) + \frac{2}{ik}\frac{\partial}{\partial y}\iint \frac{dz\,dz_0}{\varrho} - \frac{2}{k^2 \varrho} \\ &+ \frac{1}{\pi}\int\limits_{i\varepsilon}^{2\pi + i\varepsilon} \frac{d\varphi}{\sin^2\varphi}\int\limits_0^\infty e^{\lambda[ix\cos\varphi + i(z - z_0)\sin\varphi - (y+\eta)]} \\ &\qquad \cdot \left(\frac{1}{\sqrt{\lambda^2 - k^2} + \lambda} + \frac{1}{ik}\right)\frac{d\lambda}{\lambda} \\ &+ \frac{1}{\pi}\int\limits_0^{2\pi} d\varphi \int\limits_0^\infty e^{\lambda[ix\cos\varphi + i(z - z_0)\sin\varphi - y]}\,\frac{\lambda\,d\lambda}{k^2(\sqrt{\lambda^2 - k^2} - ik)} \\ &\qquad - \frac{2}{ik}\int\limits_0^\eta \frac{dy_0}{\varrho} \\ &+ \left[\frac{1}{\pi}\int\limits_0^{2\pi} d\varphi \int\limits_0^\infty e^{\lambda[ix\cos\varphi + i(z - z_0)\sin\varphi - (y + y_0)]} \right. \\ &\qquad \left. \cdot \frac{\sqrt{\lambda^2 - k^2} + ik}{k^2 \lambda}\,d\lambda \right]_{y_0 = 0}^{y_0 = \eta}. \end{aligned}$$

In diesem Ausdrucke haben die beiden letzten Doppelintegrale den gleichen Integranden; weiter ist

$$\int^{z} dz \int^{z_0} dz_0 \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{\varrho}\right) = -(z - z_0)\log\frac{z - z_0 + r}{z - z_0 + \varrho} + r - \varrho,$$

$$\frac{\partial}{\partial y}\int^{z} dz \int^{z_0} \frac{dz}{\varrho} = \frac{y + \eta}{z - z_0 + \varrho},$$

$$\int\limits_0^\eta \frac{dy_0}{\varrho} = \log\frac{y + \eta + \varrho}{y + \varrho_0} \quad \left(r = \sqrt{x^2 + (y - \eta)^2 + (z - z_0)^2},\right.$$

$$\left.\varrho = \sqrt{x^2 + (y + \eta)^2 + (z - z_0)^2}, \quad \varrho_0 = \sqrt{x^2 + y^2 + (z - z_0)^2}\right)$$

so daß sich nach elementaren Vereinfachungen ergibt

$$(27)\quad \left\{\begin{aligned} \Phi(z) &= z \log \frac{\varrho + z}{r + z} + r - \varrho + \frac{2}{ik}\,\frac{y+\eta}{\varrho + z} - \frac{2}{k^2 \varrho} \\ &\quad + \frac{1}{\pi}\int\limits_{iz}^{2\pi + iz} \frac{d\varphi}{\sin^2\varphi} \cdot \int\limits_0^\infty e^{-\lambda u}\left(\sqrt{\lambda^2 - k^2} - \lambda + ik\right) \frac{d\lambda}{(-k^2)\lambda} \\ &\quad - \frac{2}{ik} \log \frac{y + \eta + \varrho}{y + \varrho_0} + \frac{1}{\pi}\int\limits_0^{2\pi} d\varphi \int\limits_0^\infty e^{-\lambda u}\,\frac{\sqrt{\lambda^2 - k^2} + ik}{k^2 \lambda}\, d\lambda. \\ &\qquad (u = -ix\cos\varphi - iz\sin\varphi + y + \eta). \end{aligned}\right.$$

4. Zurückführung auf den Gegeninduktionskoeffizienten zweier einseitig unendlich langer Parallelleitungen

Die Gl. (26), (27) lösen formal die Aufgabe, den Gegeninduktionskoeffizienten zwischen einer ideal geerdeten Wechselstromleitung und einem ihr parallelen Leiterstücke zu bestimmen; im weiteren handelt es sich nur noch darum, die Doppelintegrale in (27) durch solche Näherungsausdrücke zu ersetzen, welche elementare Funktionen der Leitungsdaten sind. Diese Rechnung bringen wir in einem Anhange (II. Teil) und fassen hier nur für die einzelnen zu unterscheidenden Fälle die Ergebnisse zusammen. Wir gehen dabei aus von dem für $|z| \to \infty$ geltenden Näherungsausdrucke.

Nach Gl. (28') des II. Teils gilt, bis auf einen Fehler von der Größenordnung $1/z$,

$$(28)\quad \Phi(z) \approx -|z|\,\mathrm{M}_\varepsilon\,, \qquad \varepsilon = \frac{z}{|z|} = \pm 1, \qquad |z| \to \infty,$$

wobei gesetzt ist

$$(29)\quad \left\{\begin{aligned} \mathrm{M}_\varepsilon &= 2\left[\frac{1-\varepsilon}{2}\log\sqrt{\frac{x^2 + (y+\eta)^2}{x^2 + (y-\eta)^2}} - \frac{\varepsilon}{\zeta_1} - \frac{1}{\zeta_\varepsilon^2}\right. \\ &\qquad\qquad \left. + \frac{1}{\zeta_\varepsilon^2}\int\limits_0^\infty e^{-\lambda}\sqrt{\lambda^2 + \zeta_\varepsilon^2}\, d\lambda\right]^{1)}, \\ \zeta_\varepsilon &= -ik(y + \eta + i\varepsilon x), \qquad \varepsilon = \frac{z}{|z|}. \end{aligned}\right.$$

Mittels dieser Formeln bestimmen wir nun den Gegeninduktionskoeffizienten zwischen zwei Leitungen, die gemäß Fig. 4

---

1) Vgl. Anm. 1, S. 979.

auseinander liegen (d. h. die überragenden Teile a, b der induzierenden Leitung mögen sehr lang sein.)

Mit den Bezeichnungen von Fig. 4 ist in (26) zu setzen:

$$z_2 - z_{0,2} = -a, \qquad z_2 - z_{0,1} = b + l, \qquad z_1 - z_{0,2} = -(a + l),$$
$$z_1 - z_{0,1} = b,$$

daher:

$$M = \frac{1}{c^2}\left(\Phi(-a) - \Phi(b + l) - \Phi(-a - b) + \Phi(b)\right).$$

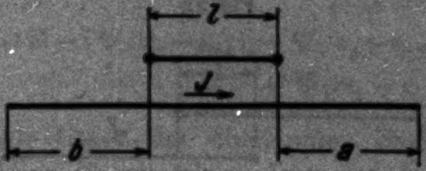


Fig. 4

Wendet man hierauf die asymptotische Formel (28) an, so folgt für $a \to \infty$, $b \to \infty$

$$M \to \frac{1}{c^2}$$
$$\cdot\Big(-a\mathrm{M}_{-1} + (b + l)\mathrm{M}_1 + (a + l)\mathrm{M}_{-1} - b\mathrm{M}_1\Big) = l\frac{1}{c^2}(\mathrm{M}_1 + \mathrm{M}_{-1}).$$

Die Größe

$$(30)\quad \left\{\begin{aligned} \mathrm{M}(x, y, z) = \mathrm{M}_1 + \mathrm{M}_{-1} = 2\Bigg(&\log\sqrt{\frac{x^2 + (y + \eta)^2}{x^2 + (y - \eta)^2}} - \frac{1}{\zeta_1^2} - \frac{1}{\zeta_2^2} \\ &+ \frac{1}{\zeta_1^2}\int_0^\infty e^{-\lambda}\sqrt{\lambda^2 + \zeta_1^2}\,d\lambda + \frac{1}{\zeta_2^2}\int_0^\infty e^{-\lambda}\sqrt{\lambda^2 + \zeta_2^2}\,d\lambda\Bigg)\end{aligned}\right.$$[1]

ist daher (abgesehen von dem Faktor $1/c^2$) gleich dem Gegeninduktionskoeffizienten zwischen einer unendlich langen Leitung und einem ihr parallelen Leiterstück von der Länge 1, eine Formel, die schon aus der Theorie der Induktionswirkungen

---

[1] Hätte unsere Theorie auch die längs des horizontalen Teils der induzierenden Leitung vorhandene Leitungsdämpfung berücksichtigt, so würde hier zu dem ersten Klammersummanden noch der Faktor

$$1 + \frac{\gamma^2 c^2}{\omega^2}$$

hinzutreten, mit γ als komplexem Dämpfungskoeffizienten; alle sonstigen Änderungen wären aber vernachlässigbar klein.

der unendlich langen Wechselstromleitung (Anm. 1, S. 965) bekannt ist.

Berechnet man in der eben durchgeführten Weise die Gegeninduktion zwischen zwei einseitig unendlich langen Leitungen, die einander nur auf eine endliche Distanz l überlappen (Figg. 5a, b), so folgt für die Anordnung nach Fig. 5.

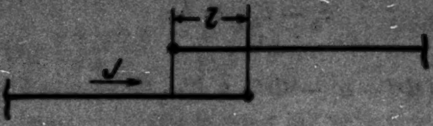


Fig. 5a

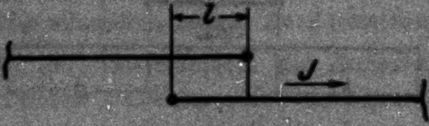


Fig. 5b

$$M = \frac{1}{c^2}\left(l\,M_1 - \Phi(-l)\right),$$

und für die Anordnung nach Fig. 5b

$$M = \frac{1}{c^2}\left(l\,M_{-1} - \Phi(l)\right),$$

und daher, da beide Anordnungen das gleiche M erzeugen,

$$(31)\qquad \Phi(l) - l\,M_{-1} = \Phi(-l) - l\,M_1, \qquad l \geqq 0.$$

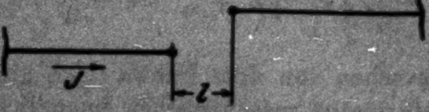


Fig. 6

Weiter folgt für den Gegeninduktionskoeffizienten zweier einseitig ins Unendliche gehender Leitungen, die sich nicht überlappen (Fig. 6) und deren nahe Enden in der z-Richtung den Abstand l haben,

$$(32)\qquad M = \frac{1}{c^2}\left(-\Phi(l) - l\,M_1\right) = \frac{1}{c^2}\left(-\Phi(-l) - l\,M_{-1}\right).$$

Es empfiehlt sich nun, an Stelle von $\Phi(z)$, welches keine unmittelbare physikalische Bedeutung hat, die letzte Größe einzuführen, die, wie aus ihrer physikalischen Bedeutung hervorgeht, immer klein ist und zufolge (32) nicht vom Vorzeichen ihres Argumentes abhängt; wir setzen also

$$(33)\qquad \Psi(|z|) = -\Phi(z) - |z|\,\mathrm{M}_{\varepsilon}, \qquad \varepsilon = \frac{z}{|z|} = \pm 1 .$$

Bei der Einführung von (33) in Gl. (26) sind wieder die beiden Fälle sich überlappender bzw. nicht überlappender Leitungen gesondert zu betrachten und man erhält, mit (30),

$$(34)\quad \left\{\begin{aligned} M = \frac{1}{c^2}\{l\,\mathrm{M} - [\Psi(|z_2 - z_{0,2}|) - \Psi(|z_2 - z_{0,1}|) - \Psi(|z_1 - z_{0,2}|)\\ + \Psi(|z_1 - z_{0,1}|)]\},\end{aligned}\right.$$

wobei $l \geqq 0$ die Länge des überlappten Stückes bezeichnet. Für die Funktion $\Psi(|z|)$ folgen dann aus den Formeln (29'), (33'), (34') des Anhanges die nachstehenden Entwicklungen, in denen nur die Glieder höchster Größenordnungen angeschrieben wurden:

$$(35)\qquad \Psi(|z|) \approx \frac{1}{k^2|z|} + \frac{y + 3\eta}{i k |z|} + \frac{y\eta}{|z|}, \qquad \text{für } |z| \to \infty,$$

$$(36)\quad \left\{\begin{aligned} \Psi(|z|) &\approx \frac{2}{r_0 + |x|}\left(\frac{|x|}{r_0 k^2} - \frac{y+\eta}{i k} + y\eta\right)\\ &\quad + \frac{2\eta}{i k r_0}\quad (r_0 = \sqrt{x^2 + z^2}), \quad \text{für } |kx| > 1,\end{aligned}\right.$$

$$(37)\quad \left\{\begin{aligned} \Psi(|z|) &\approx |z| \log \frac{-i\gamma k(r + |x|)}{2} - \frac{2}{i k}\log(-i\gamma k(\varrho_0 + y))\\ &\quad + (y+\eta)\log\frac{-i\gamma k(\varrho + y + \eta)}{4}, \quad |kx| < 1, \quad |kz| < 1\\ &(r = \sqrt{x^2 + (y-\eta)^2 + z^2}, \quad \varrho = \sqrt{x^2 + (y+\eta)^2 + z^2},\\ &\varrho_0 = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}, \quad \gamma = 1{,}7811\ldots).\end{aligned}\right.$$

Falls, wie stets in den Anwendungen, $\frac{y+\eta}{\sqrt{x^2+z^2}} \ll 1$ ist, kann $\Psi(|z|)$ durch seinen Grenzwert für $y = \eta = 0$ ersetzt werden; die Rechnung (II. Teil, § 5, Gl. 42') gibt

$$(38)\quad \left\{\begin{aligned} \Psi(|z|) &= \frac{2|x|}{k^2 r_0 (r_0 + |x|)} - \frac{2}{i k}\int\limits_{-ikr_0}^{\infty}\frac{e^{-\lambda}\,d\lambda}{\lambda^2} - 2|z|\int\limits_{-ikr_0}^{\infty}\frac{e^{-\lambda}\,d\lambda}{(\lambda^2 + k^2 x^2)^{3/2}},\\ &y = \eta = 0, \quad (r_0 = \sqrt{x^2 + z^2}),\end{aligned}\right.$$

und diese Formel ermöglicht, den Verlauf von $\Psi(|x|)$, abgesehen von der unmittelbaren Nachbarschaft der induzierenden Leitung, genau zu verfolgen. Reihenentwicklungen des letzten Ausdruckes sind in § 5 des II. Teiles enthalten.

5. Ein Beispiel

Als Anwendungsbeispiel für diese Formeln sei die Gegeninduktion zwischen zwei gleich langen, einander auf ihre ganze Länge parallel laufenden Leitungen (Fig. 7) berechnet.

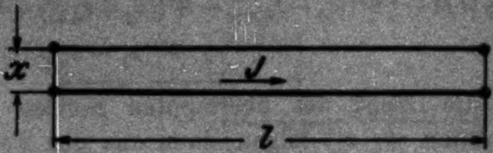


Fig. 7

Für den Gegeninduktionskoeffizienten folgt jetzt aus (34)

$$M = \frac{1}{c^2}\{l\,\mathrm{M} + 2\,\Psi(l) - 2\,\Psi(0)\}. \tag{39}$$

Die induzierende Leitung führe z. B. 50 periodigen Wechselstrom ($\omega = 314\ \mathrm{sec}^{-1}$); setzt man weiter für σ den Wert der Leitfähigkeit des trockenen Erdbodens

$$\frac{\sigma}{c^2} = 5 \cdot 10^{-14}\ \mathrm{sec/cm^{-2}},$$

so folgt aus (2a):

$$k = e^{\frac{3i\pi}{4}} \cdot 1{,}41 \cdot 10^{-5}\,\mathrm{cm}^{-1}, \quad |k| = 1{,}41\ \mathrm{km}^{-1}.$$

Beide Leitungen mögen in der üblichen Höhe über dem Erdboden verlaufen und es sei z. B. $y = \eta = 6\,\mathrm{m} = 0{,}006\ \mathrm{km}$, so daß die Zahlen $|k\,y|$, $|k\,y|$ von der Größenordnung 0,01, also klein gegen 1 sind; die Leitungslänge l sei groß, d. h. $|k\,l| \ll 1$, und es sind nun noch bezüglich des Leitungsabstandes x zwei Fälle zu unterscheiden, je nachdem $|kx| \ll 1$, oder $\gg 1$ ist.

Liegen erstens beide Leitungen sehr nahe beieinander ($|kx| \ll 1$), so ist in (39) für $\Psi(0)$ die Formel (37) und für $\Psi(l)$ ($|kl| \gg 1$!) die Formel (35) zu verwenden; man erhält näherungsweise ($\eta = y$):

$$(40)\quad \left\{\begin{aligned} M = \frac{l}{c^2}\Big[\mathrm{M}(x,y,\eta) + \frac{2}{k^2 l^2} + \frac{4}{ikl}\log\left(-i\gamma k\left(\sqrt{x^2+y^2}+y\right)\right) \\ - \frac{4y}{l}\log\frac{-i\gamma k\left(\sqrt{x^2+4y^2}+2y\right)}{4}\Big], \\ |kl| > 1, \quad |kx| < 1, \quad |ky| = |k\eta| < 1, \end{aligned}\right.$$

und dieser Ausdruck zeigt, wie wenig bei großem l und kleinem x der Gegeninduktionskoeffizient pro Längeneinheit verschieden ist von $\mathrm{M}(x, y, \eta)$, dem entsprechenden Koeffizienten, berechnet bei unendlich langer induzierender Leitung.

Ist zweitens $|kx| > 1$, so hat man für $\Psi(l)$ und $\Psi(0)$ entweder Gl. (36), oder auch, falls $\frac{y+\eta}{\sqrt{x^2+l^2}} < 1$, die Gl. (38) anzuwenden, und erhält beide Male übereinstimmend in erster Näherung

$$(41)\quad \left\{\begin{aligned} M \approx \frac{l}{c^2}\left[\mathrm{M}(x,y,\eta) + \frac{4}{k^2\sqrt{l^2+x^2}\left(l+\sqrt{l^2+x^2}\right)}\right], \quad & |kl| > 1, \\ & |kx| > 1, \\ \frac{y+\eta}{\sqrt{x^2+l^2}} < 1. \end{aligned}\right.$$

Für $\frac{y+\eta}{|x|} < 1$ darf in dem spezifischen Gegeninduktionskoeffizienten M ebenfalls $y = \eta = 0$ gesetzt werden, und aus Gl. (30) folgt dann nach einigen Umformungen

$$(42)\quad \left\{\begin{aligned} \mathrm{M}(x, y, \eta) \approx \mathrm{M}(x, 0, 0) &= -\frac{4}{k^2 x^2} + 2\pi i\,\frac{H_1^{(1)}(k|x|)}{k|x|} \\ &\approx -\frac{4}{k^2 x^2} \\ \text{für } |kx| > 1, &\quad \frac{y+\eta}{|x|} < 1, \end{aligned}\right.$$

und dies gibt, in (41) eingesetzt,

$$(43)\quad \left\{\begin{aligned} M \approx \frac{l}{c^2}\cdot\frac{-4l}{k^2x^2\sqrt{l^2+x^2}}, \quad |kl| > 1, \quad |kx| > 1, \\ \frac{y+\eta}{\sqrt{x^2+l^2}} < 1. \end{aligned}\right.$$

Aus dem Vergleich von (42) und (43) folgt nun: Der spezifische (d. h. auf die Längeneinheit der induzierten Leitung bezogene) Gegeninduktionskoeffizient der Anordnung nach Fig. 7 ist bei großem Leitungsabstand x in erster Näherung gleich $\frac{l}{\sqrt{l^2+x^2}}$ mal dem für eine unendlich lange induzierende Leitung berechneten spezifischen Gegeninduktionskoeffizienten $\mathrm{M}(x, y, \eta)$.

6. Weitere Gegeninduktionskoeffizienten

In gleicher Weise wie im Falle paralleler Leitungen kann auch die Gegeninduktion zwischen windschiefen Leitungen berechnet werden. Z. B. ergibt sich für den Gegeninduktionskoeffizienten zwischen der wie früher beidseitig geerdeten Leitung nach Fig. 8 und einem vertikalen, bis zur Erde reichenden Luftdrahte von der Länge y und den Endpunktskoordinaten $(x, 0, z)$ und (x, y, z):

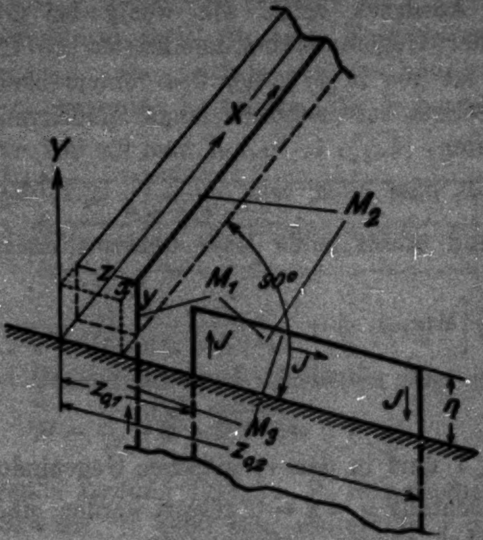


Fig. 8

$$M_1 = \frac{1}{c^2}\left[F(z - z_{0,1}) - F(z - z_{0,2})\right]. \tag{44a}$$

Hierbei ist gesetzt

$$\left\{\begin{aligned} F(z) &= \int_0^\eta dy_0 \int_0^y dy \left(\frac{1}{r} + \frac{1}{\varrho}\right) - \frac{2}{ik}\int_0^y \frac{dy}{\varrho_0} \\ &= (y+\eta)\log\frac{\varrho + y + \eta}{\sqrt{x^2+z^2}} + \frac{y-\eta}{2}\log\frac{r - y + \eta}{r + y - \eta} \\ &\quad - \frac{2}{ik}\log\frac{\varrho_0 + y}{\sqrt{x^2+z^2}}, \\ &\left(r = \sqrt{x^2 + (y-y_0)^2 + z^2}, \quad \varrho = \sqrt{x^2 + (y+y_0)^2 + z^2},\right. \\ &\qquad\qquad \left.\varrho_0 = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}\right). \end{aligned}\right. \tag{44b}$$

Ähnlich lautet der Gegeninduktionskoeffizient zwischen unserer induzierenden Leitung und einer zu ihrer Ebene senkrechten, im Punkte (x, y, z) beginnenden und ins Unendliche gehenden horizontalen Leitung (Fig. 8)

$$M_2 = \frac{1}{c^2}\left[G(z - z_{0,1}) - G(z - z_{0,2})\right] \tag{45a}$$

mit

$$\left\{\begin{aligned} G(z) &= -\frac{2}{k^2\varrho} - \frac{2}{ik}\int\limits_0^\eta \frac{d y_0}{\varrho} + I_v = -\frac{}{k^2\varrho} \\ &\qquad - \frac{2}{ik}\log\frac{\varrho + y + \eta}{\varrho_0 + y} + I_v; \end{aligned}\right. \tag{45b}$$

hierin ist wieder I_v durch (23'), (24') gegeben.

Schließlich kann man, um einen Anhaltspunkt für die Wirkung der Erdung der induzierten Leitung zu gewinnen, auch formal den Gegeninduktionskoeffizienten zwischen unserer Primärleitung und einem vertikal ins Erdinnere [von (x, y, z) nach $(x, -\infty, z)$ führenden] Drahte (Fig. 8) bestimmen. Mittels der Formeln für das Erdfeld vertikalachsiger Dipole und der hier nicht aufgeführten Formeln für das Erdfeld horizontalachsiger Luftdipole[1]) ergibt sich für diesen Koeffizienten [vgl. auch Gl. (46')]

$$M_3 = \frac{1}{c^2}\left[H(z - z_{0,1}) - H(z - z_{0,2})\right] \tag{46a}$$

mit

$$H(z) = -\frac{2}{ik}\int\limits_{-ikr_0}^{\infty} \frac{e^{-\lambda}\,d\lambda}{\lambda}, \qquad r = \sqrt{x^2 + z^2}. \tag{46b}$$

Um nun den Gegeninduktionskoeffizienten zwischen zwei ideal geerdeten Parallelleitungen zu erhalten, hätte man in (26) $\Phi(z)$ zu ersetzen durch $\Phi(z) + F(z) + H(z)$; das so gewonnene M, welches, wie schon aus allgemeinen Sätzen hervorgeht, symmetrisch in y und η ist, weicht zahlenmäßig nur unwesentlich ab von (26), (27).

Für den Übergang zu dem praktischen Maßsystem ist zu bemerken: Werden in unseren Formeln, nach Streichung des Faktors $1/c^2$, die Koordinaten x, y, η, z in km und h (wie im vorigen Paragraphen) in km eingesetzt, so ergibt sich M in 10^{-4} Henry bzw. der spezifische Koeffizient M in 10^{-4} Henry/km.

---

1) Gl. (30), (30a) der in Anm. 1, S. 969 zitierten Arbeit.

II. Teil

Berechnung von $\Phi(x)$ [Gl. (27)] und $\Psi(|z|)$ [Gl. (28)]

1. Das Integral

$$(1') \quad I_\lambda = \frac{2}{ik} \cdot \frac{1}{2\pi} \int_{i\varepsilon}^{2\pi + i\varepsilon} \frac{d\varphi}{\sin^2\varphi} \int_0^\infty e^{-\lambda u} \left(\frac{\sqrt{\lambda^2 - k^2} - \lambda}{ik} + 1 \right) \frac{d\lambda}{\lambda},$$

(herrührend von dem horizontalen Teile der induzierenden Wechselstromleitung)

mit

$$(2') \quad u = y + \eta - ix \cos\varphi - iz \sin\varphi .$$

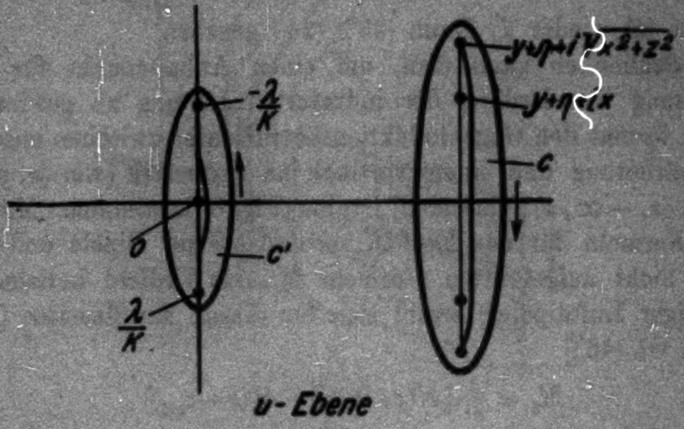


Fig. 9

Nach Anm. 1, S. 976 ist der Realteil von u positiv, d. h.

$$-\left(\frac{\pi}{2} - \delta\right) \leqq \operatorname{arc} u \leqq \frac{\pi}{2} - \delta, \ \delta > 0;$$

wenn φ von $i\varepsilon$ nach $2\pi + i\varepsilon$ geht, durchläuft also u in der komplexen u-Ebene eine *rechts* von der imaginären Achse gelegene Ellipse C (Fig. 9), und zwar in negativem Sinne. Anstatt φ soll als Integrationsvariable u und als Weg C eingeführt, zuvor aber das Integral mittels partieller Integration vereinfacht werden.

Das innere Integral von (1') wird, mit λu als neuer Integrationsvariabler, zu

$$(3') \quad \int_0^{\infty \cdot e^{i \operatorname{arc} u}} e^{-\lambda} \left(\frac{\sqrt{\lambda^2 - k^2 u^2} - \lambda}{iku} + 1 \right) \frac{d\lambda}{\lambda} .$$

In diesem Integrale ist die Lage der Verzweigungspunkte sowie der Integrationsweg noch von u abhängig: man macht sich aber leicht klar, daß jeder Strahl innerhalb des von den beiden Grenzlagen des Verzweigungsschnittes $\overline{ku, -ku}$ gebildeten kleinen Winkels als Integrationsweg, gültig für alle u, genommen werden darf, z. B. also die Halbierende dieses Winkels, der Strahl

$$\lambda = |\lambda|\, e^{i \operatorname{arc} k - \frac{i\pi}{2}} = |\lambda|\, e^{\frac{i\pi}{4}}.$$

Aus (1′) wird so, unter Vertauschung der Integrationsfolge:

$$(4') \qquad I_h = \frac{2}{ik} \int\limits_0^{\infty e^{\frac{i\pi}{4}}} \frac{e^{-\lambda}\, d\lambda}{\lambda} \cdot \frac{1}{2\pi} \int\limits_{i\varepsilon}^{2\pi + i\varepsilon} \frac{d\varphi}{\sin^2 \varphi} \left(\frac{\sqrt{\lambda^2 - k^2 u^2} - \lambda}{iku} + 1 \right),$$

und durch partielle Integration $\left(\frac{d\varphi}{\sin^2\varphi} = -d \operatorname{ctg} \varphi\right)$:

$$I_h = \frac{2}{ik} \left(\int\limits_0^{\infty} \frac{e^{-\lambda}\, d\lambda}{\lambda} \cdot \frac{1}{2\pi i k} \int\limits_C \operatorname{ctg} \varphi \cdot \frac{-\lambda^2\, du}{u^2 \sqrt{\lambda^2 - k^2 u^2}} \right.$$
$$\left. - \frac{1}{2\pi i k} \int\limits_C \operatorname{ctg} \varphi \, d\left(\frac{1}{u}\right) \right).$$

Hier integrieren wir im ersten Summanden partiell nach λ:

$$\iint = \frac{1}{2\pi i k} \int\limits_C \frac{\operatorname{ctg} \varphi\, du}{u^2} \int\limits_0^{\infty e^{\frac{i\pi}{4}}} (-e^{-\lambda})\, d\left(\sqrt{\lambda^2 - k^2 u^2}\right)$$
$$= \int\limits_0^{\infty e^{\frac{i\pi}{4}}} e^{-\lambda}\, d\lambda \cdot \frac{1}{2\pi} \int\limits_C \operatorname{ctg} \varphi \frac{\sqrt{\lambda^2 - k^2 u^2}}{-iku^2}\, du - \frac{1}{2\pi} \int\limits_C \frac{du \operatorname{ctg} \varphi}{u}.$$

Für den Ausdruck (4′) oder (1′) folgt daher:

$$(5') \qquad \left\{ \begin{aligned} I_h = \frac{2}{ik} \Bigg[& \int\limits_0^{\infty e^{\frac{i\pi}{4}}} e^{-\lambda}\, d\lambda \cdot \frac{1}{2\pi} \int\limits_C \operatorname{ctg} \varphi \frac{\sqrt{\lambda^2 - k^2 u^2}}{-iku^2}\, du \\ & - \frac{1}{2\pi} \int\limits_C \operatorname{ctg} \varphi \frac{du}{u} - \frac{1}{2\pi i k} \int\limits_C \operatorname{ctg} \varphi \, d\left(\frac{1}{u}\right) \Bigg]. \end{aligned} \right.$$

Hierin kann, nach (2′), das dritte Glied durch Differentiation des zweiten Gliedes nach y erhalten werden:

$$(6') \quad \frac{1}{2\pi}\int\limits_C \operatorname{ctg}\varphi \, d\left(\frac{1}{u}\right) = -\frac{1}{2\pi}\int\limits_C \operatorname{ctg}\varphi \frac{du}{u^2} = \frac{\partial}{\partial y}\frac{1}{2\pi}\int\limits_C \operatorname{ctg}\varphi \frac{du}{u}.$$

Weiter folgt aus (2′)

$$(7') \qquad \operatorname{ctg}\varphi = \frac{-i(u-y-\eta)\sqrt{x^2+z^2+(u-y-\eta)^2}-xz}{x^2+(u-y-\eta)^2},$$

und es wird nach dem Cauchyschen Satze

$$(8') \quad \begin{cases} \dfrac{1}{2\pi}\displaystyle\int\limits_C \operatorname{ctg}\varphi \frac{du}{u} = \dfrac{1}{2\pi}\cdot 2\pi i\left(\operatorname{ctg}\varphi\Big|_{u=0} - \operatorname{ctg}\varphi\Big|_{u=\infty}\right) \\[2ex] \qquad\qquad = \dfrac{-ixz+(y+\eta)\varrho}{x^2+(y+\eta)^2} - 1. \end{cases}$$

Mit (6′), (8′) wird dann der Ausdruck (5′) zu

$$(9') \quad \begin{cases} I_\lambda = \dfrac{2}{ik}\left[\displaystyle\int\limits_0^{\infty e^{\frac{i\pi}{4}}} e^{-\lambda}\, d\lambda \frac{1}{2\pi}\int\limits_C \operatorname{ctg}\varphi \frac{\sqrt{\lambda^2-k^2u^2}}{-iku^2}\, du + 1 \right. \\[2ex] \qquad\qquad \left. - \left(1+\dfrac{1}{2ik}\dfrac{\partial}{\partial y}\right)\dfrac{-ixz+(y+\eta)\varrho}{x^2+(y+\eta)^2}\right]. \end{cases}$$

Es handelt sich jetzt nur noch darum, das Doppelintegral in (9′) für die verschiedenen Werte der Koordinaten x, $y+\eta$, z näherungsweise zu entwickeln und zwar kommen folgende Fälle in Betracht:

α) $|kz| \gg 1, \quad |kx| \ll 1, \quad |k(y+\eta)| \ll 1,$

β) $|kx| \gg 1, \quad |k(y+\eta)| \ll 1, \quad |kz|$ beliebig,

γ) $|kx| \ll 1, \quad |k(y+\eta)| \ll 1, \quad |kz| \ll 1;$

für die ersten beiden Fälle werden semikonvergente Reihen, für den 3. Fall der Anfang einer konvergenten Entwicklung gegeben.

Das innere Integral von (9′) geht mit (7′) über in

$$(10') \quad \frac{1}{2\pi}\int\limits_C \frac{\sqrt{\lambda^2-k^2u^2}}{-iku^2}\cdot\frac{-i(u-y-\eta)\sqrt{x^2+z^2+(u-y-\eta)^2}-xz}{x^2+(u-y-\eta)^2}\, du;$$

dies ist ein vollständiges elliptisches Integral, dessen Integrand außer den vier Verzweigungspunkten $\left(\pm\frac{\lambda}{k},\ y+\eta\pm\sqrt{x^2+z^2}\right)$ 3 Pole $(0,\ y+\eta\pm ix)$ besitzt. Die Quadratwurzeln sind mit solchen Vorzeichen zu nehmen, daß sie für $u \to \infty$ gleich $-iku$, bzw. gleich u werden; hieraus folgt u. a., daß die Quadratwurzel $\sqrt{x^2+z^2+(u-y-\eta)^2}$ auf der linken Ellipsenhälfte für $u-y-\eta \approx 0$ gleich $-\sqrt{x^2+z^2}$ wird. Um nun die Entwicklung von (10') für $|z| \to \infty$, bei endlichem x und $y+\eta$ vorzubereiten, verzerren wir den (negativ durchlaufenen) Weg C in einen positiv zu nehmenden Umlauf C' um den Verzweigungsschnitt $\overline{-\frac{\lambda}{k}, \frac{\lambda}{k}}$ (als Schnitt darf wegen unserer Wahl $\operatorname{arc}\lambda = \frac{\pi}{4}$ ein Stück der imaginären u-Achse genommen werden) nebst dem Residuum im Punkte $u = \infty$. Das letztere ist (vgl. (8')) gleich $\frac{1}{2\pi} \cdot (-2\pi i)(-i) = -1$, und daher

$$(11')\quad \left\{\begin{aligned} \frac{1}{2\pi}\int\limits_{C} = -1 + \frac{1}{2\pi}\int\limits_{C'} &\frac{\sqrt{\lambda^2-k^2u^2}}{-iku^2} \\ &\cdot \frac{-i(u-y-\eta)\sqrt{x^2+z^2+(u-y-\eta)^2}-xz}{x^2+(u-y-\eta)^2}\,du. \end{aligned}\right.$$

α) Längs der mit den Koordinaten x, z, $y+\eta$ nicht mehr variierenden Kurve C' darf nun der letzte Integrand z. B. für großes $|z|$ in eine Taylorreihe entwickelt und sodann gliedweise integriert werden. Mit der Bezeichnung

$$(12')\qquad \frac{z}{|z|} = \varepsilon \qquad (\varepsilon = \pm 1)$$

erhält man

$$\sqrt{x^2+z^2+(u-y-\eta)^2} = -|z| \sum_{\nu=0}^{\infty} \binom{\frac{1}{2}}{\nu} \frac{\left(x^2+(u-y-\eta)^2\right)^{\nu}}{z^{2\nu}},$$

$$\frac{-i(u-y-\eta)\sqrt{x^2+z^2+(u-y-\eta)^2}-xz}{x^2+(u-y-\eta)^2}$$

$$= \frac{i|z|}{u-y-\eta-i\varepsilon x} - \frac{i}{|z|} \sum_{\nu=1}^{\infty} \binom{\frac{1}{2}}{\nu} \frac{(u-y-\eta)\left(x^2+(u-y-\eta)^2\right)^{\nu-1}}{z^{2\nu-2}}$$

und kann die Integrale über die einzelnen Glieder dieser Reihe mittels des Residuumsatzes sogleich anschreiben (das erste als negatives Residuum in $u = y+\eta+i\varepsilon x$, die übrigen als Residuen in $u = \infty$):

$$\frac{1}{2\pi}\int\limits_{C} = -1 + \frac{1}{2\pi}\int\limits_{C'} = -1 + \frac{-2\pi i}{2\pi}\, i\,|x|\,\frac{\sqrt{\lambda^2 - k^2(y+\eta+isx)^2}}{-ik(y+\eta+isx)^2}$$

$$+\frac{2\pi i}{2\pi}\cdot\frac{-i}{|x|}\cdot\frac{-y-\eta}{2} + \frac{y+\eta}{8|x|^3}\left[x^2+(y+\eta)^2-\frac{3\lambda^2}{2k^2}\right]+\ldots,$$

$$(13')\quad \begin{cases} \dfrac{1}{2\pi}\displaystyle\int\limits_{C} = -1 + |x|\,\dfrac{\sqrt{\lambda^2 - k^2(y+\eta+isx)^2}}{-ik(y+\eta+isx)^2} \\ \qquad -\dfrac{1}{|x|}\cdot\dfrac{y+\eta}{2} + \dfrac{y+\eta}{8|x|^3}\left[x^2+(y+\eta)^2-\dfrac{3\lambda^2}{2k^2}\right]+\ldots \end{cases}$$

Die asymptotische Entwicklung des Doppelintegrals

$$\int\limits_0^{\infty e^{\frac{i\pi}{4}}} e^{-\lambda}\,d\lambda\cdot\frac{1}{2\pi}\int\limits_{C}$$

in (9′) erhält man nun, wie mittels elementarer Abschätzungen gezeigt werden kann, dadurch, daß man an der letzten (konvergenten) Reihe (13) gliedweise die Operation $\int\limits_0^{\infty} e^{-\lambda}\ldots d\lambda$ ausübt.

So ergibt sich (man darf jetzt wieder ∞ als obere Grenze nehmen):

$$(14')\quad \begin{cases} \dfrac{2}{ik}\displaystyle\int\limits_0^{\infty} e^{-\lambda}\,d\lambda\,\dfrac{1}{2\pi}\int\limits_{C}\operatorname{ctg}\varphi\,\dfrac{\sqrt{\lambda^2-k^2u^2}}{-iku^2}\,du \\ \qquad \sim 2|x|\displaystyle\int\limits_0^{\infty} e^{-\lambda}\,\dfrac{\sqrt{\lambda^2-k^2(y+\eta+isx)^2}}{k^2(y+\eta+isx)^2}\,d\lambda \\ \qquad -\dfrac{2}{ik}-\dfrac{y+\eta}{ik|x|}+\dfrac{y+\eta}{4ik|x|^3}\left[x^2+(y+\eta)^2-\dfrac{3}{k^2}\right]+\ldots \end{cases}$$

Das erste, ausschlaggebende Glied dieser Entwicklung wurde (mit anderem Vorzeichen und in der Schreibweise

$$\left.-\frac{1}{k^2}\int\limits_{-\infty}^{0} e^{s(ix-y-\eta)}\sqrt{s^2-k^2}\,ds\right)$$

schon in der ersten in Anm. 1, S. 965 genannten Arbeit (insbesondere § 4) behandelt. Mit

$$(15')\qquad \zeta_s = -ik(y+\eta+isx)$$

ergab sich dort

$$(16') \quad \left\{ \begin{aligned} -\int_0^\infty e^{-\lambda} \frac{\sqrt{\lambda^2 - k^2(y+\eta+i s x)^2}}{k^2(y+\eta+i s x)^2}\, d\lambda &= \frac{1}{\zeta_e^2}\int_0^\infty e^{-\lambda}\sqrt{\lambda^2+\zeta_e^2}\, d\lambda \\ &= \frac{1}{\zeta_e} + \frac{i\pi}{2\zeta_e}\left(H_1^{(1)}(\zeta) - G_1(\zeta_e)\right). \end{aligned} \right.$$

Hierin ist $H_1^{(1)}(\zeta)$ der Hauptzweig der Hankelschen Funktion erster Art vom Index 1; $G_1(\zeta)$ ist eine den Besselschen Funktionen verwandte ganze transzendente Funktion mit der Integraldarstellung

$$(17') \qquad G_1(\zeta) = \frac{1}{\pi}\int_{-\pi}^{0} e^{-i\zeta\sin\tau} e^{i\tau}\, d\tau,$$

der konvergenten Entwicklung

$$(18') \quad G_1(\zeta) = J_1(\zeta) + \frac{4}{i\pi}\left[\frac{1}{2} + \sum_{s=1}^{\infty}(-1)^s \frac{s!\,(s+1)!}{(2s)!\,(2s+2)!}(2\zeta)^{2s}\right]$$

($J_1(\zeta) \equiv$ Besselsche Funktion erster Art vom Index 1)

und der asymptotischen Entwicklung

$$(19') \quad \left\{ \begin{aligned} & G_1(\zeta) \sim \frac{2}{i\pi}\sum_{\nu=1}^{\infty}(-1)^\nu \frac{(2\nu-2)!\,(2\nu)!}{(\nu-1)!\,\nu!}\, 2^{-2\nu+1}\cdot\zeta^{-2\nu}, \\ & |\zeta| \to \infty, \quad -\frac{\pi}{2} \leqq \operatorname{arc}\zeta \leqq \frac{\pi}{2}. \end{aligned} \right.$$

Die rechte Seite von (19') stellt auch die asymptotische Entwicklung von $G_1(\zeta) - H_1^{(1)}(\zeta)$ im Bereiche $-\pi \leqq \operatorname{arc}\zeta \leqq \pi$ dar.

β) Für den Fall, daß der Horizontalabstand x der beiden Leitungen sehr groß ist, gelangt man zu einer asymptotischen Formel dadurch, daß man die Integranden von (11'), so wie früher nach großem $|z|$, jetzt nach großem $|x|$ entwickelt, und hierbei $x/z = \text{const.}$, $y + \eta = \text{const.}$ voraussetzt; den entwickelten Integranden hat man wieder gliedweise nach u zu integrieren und auf die so entstehende Reihe gliedweise die Operation $\int_0^\infty e^{-\lambda} \ldots d\lambda$ auszuüben. Für das Doppelintegral in (9') ergibt sich auf diesem Wege:

$$(20')\quad\left\{\begin{aligned}&\int\limits_0^\infty e^{-\lambda}\,d\lambda\,\frac{1}{2\pi}\int\limits_C \operatorname{ctg}\varphi\,\frac{\sqrt{\lambda^2-k^2u^2}}{-iku^2}\,du\sim -1-\frac{iz}{x}\\&\qquad+\frac{(y+\eta)\sqrt{x^2+z^2}}{x^2}+\frac{iz}{x^2}\left((y+\eta)^2-\frac{1}{k^2}\right)\\&\qquad-(y+\eta)\,\frac{2z^2+x^2}{2x^4\sqrt{x^2+z^2}}\left((y+\eta)^2-\frac{3}{k^2}\right)+\ldots\\&\qquad\qquad\text{für } |kx|>1.\end{aligned}\right.$$

γ) Um schließlich I_h auch für kleines $|kx|$ und $|kz|$ zu entwickeln, vertauschen wir in dem ersten Gliede von (9') die Reihenfolge der Integrationen, wobei wir uns statt u wieder φ als Integrationsvariable denken, und erhalten mittels der Formel (16'):

$$(21')\quad\left\{\begin{aligned}&\frac{2}{ik}\cdot\frac{1}{2\pi}\int\limits_C \operatorname{ctg}\varphi\,du\int\limits_0^\infty e^{-\lambda}\,\frac{\sqrt{\lambda^2-k^2u^2}}{-iku^2}\,d\lambda\\&\qquad=-2\cdot\frac{1}{2\pi}\int\limits_{i\varepsilon}^{2\pi+i\varepsilon}\operatorname{ctg}\varphi\,\frac{\partial u}{\partial\varphi}\,d\varphi\\&\qquad\cdot\left[\frac{1}{-iku}+\frac{i\pi}{2(-iku)}\left(H_1^{(1)}(-iku)-G_1(-iku)\right)\right].\end{aligned}\right.$$

Hier kann der Klammerausdruck mittels der bekannten Reihenentwicklung von $H_1^{(1)}$ und der in (18') angeführten Entwicklung von G_1 als eine nach u^ν und $u^\nu\log u$ fortschreitende Reihe geschrieben und auf diese gliedweise die Operation $\int\limits_{i\varepsilon}^{2\pi+i\varepsilon}\operatorname{ctg}\varphi\ldots du$ angewandt werden. So ergibt sich unter Vernachlässigung der in den Koordinaten kubischen Glieder:

$$(22')\quad\left\{\begin{aligned}&\frac{2}{ik}\cdot\frac{1}{i\pi}\int\limits_C \operatorname{ctg}\varphi\,du\int\limits_0^\infty e^{-\lambda}\,\frac{\sqrt{\lambda^2-k^2u}}{-iku^2}\,d\lambda\\&=\frac{2}{k^2}\,\frac{1}{2\pi}\int\limits_C \operatorname{ctg}\varphi\,\frac{du}{u^2}+\varrho-(y+\eta)+z\log\frac{y+\eta+ix}{\varrho+z}\\&\qquad\qquad+\frac{ik}{3}(x^2+2ixz-z^2),\end{aligned}\right.$$

und hier ist der erste Summand schon früher durch (6') und (8') berechnet worden.

2. Das Integral

$$(23') \qquad I_v = \frac{1}{\pi}\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\infty} e^{-\lambda u} \frac{\sqrt{\lambda^2 - k^2} + ik}{k^2 \lambda}\, d\lambda$$

(herrührend von den vertikalen Teilen der induzierenden Wechselstromleitung).

Für dieses Integral, welches in der gleichen Weise zu behandeln ist, wie I_h, ergibt sich

$$(24') \left\{ \begin{aligned} I_v &\sim -\frac{y+\eta}{ik^3|z|^3}, && |kz| \gg 1,\\ &\sim -\frac{y+\eta}{ik^3(x^2+z^2)^{3/2}}, && |kx| \gg 1,\\ &\approx -\frac{2}{ik} + \frac{2}{k^2\varrho} + \frac{2}{ik}\log\left(-i\gamma k(\varrho+y+\eta)\right)\\ &\quad -(y+\eta)\log\frac{-i\gamma k(\varrho+y+\eta)}{4} + \varrho + \frac{y+\eta}{2}\\ &\quad -\frac{ik}{8}\cdot\left[(y+\eta)^2 - \frac{x^2+z^2}{2}\right], && |kx| \ll 1,\ |kz| \ll 1,\\ & && \gamma = 1{,}7811\ldots \end{aligned} \right.$$

3. Entwicklung von $\Phi(z)$ für $|z| \to \infty$

Aus (27), (9'), (23') folgt

$$(25') \left\{ \begin{aligned} \Phi(z) &= z\log\frac{\varrho+z}{r+z} + (r-\varrho) + \frac{2}{ik}\cdot\frac{y+\eta}{\varrho+z} - \frac{2}{k^2\varrho}\\ &\quad + \frac{2}{ik}\cdot\left[1 - \left(1 + \frac{1}{ik}\frac{\partial}{\partial y}\right)\frac{(y+\eta)\varrho - ixz}{x^2+(y+\eta)^2}\right]\\ &\quad + \frac{2}{ik}\int_0^{\infty} e^{-\lambda}\, d\lambda \cdot \frac{1}{2\pi}\int_C \operatorname{ctg}\varphi\, \frac{\sqrt{\lambda^2 - k^2u^2}}{-iku^2}\, du\\ &\quad - \frac{2}{ik}\log\frac{\varrho+y+\eta}{\varrho_0+y} + I_v. \end{aligned} \right.$$

Die Summe der ersten fünf Glieder dieses Ausdruckes (wir formen so um:

$$(26') \qquad \frac{(y+\eta)\varrho - ixz}{x^2+(y+\eta)^2} = \frac{(y+\eta)\varrho - ixz}{\varrho^2 - z^2} = \frac{y+\eta}{\varrho \pm z} \pm \frac{z}{y+\eta \pm ix}\Big)$$

wird für $|z| \to \infty$ bei Verwendung der Bezeichnungen (12') und (15') näherungsweise gleich

$$(27') \left\{ \begin{aligned} &\frac{1-s}{2}\, 2|z| \log\sqrt{\frac{x^2+(y-y)^2}{x^2+(y+\eta)^2}} + \frac{2z}{\zeta_1} + \frac{2|z|}{\zeta_2^2} + \frac{2}{ik} - \frac{1}{k^2|z|}\\ &\qquad - \frac{y\eta}{|z|} + \frac{y\eta(x^2+y^2+\eta^2)}{4|z|^3} + \frac{3x^2+(y+\eta)^2}{4k^2|z|^3}, \quad |z| \to \infty \end{aligned} \right.$$

und das vorletzte Glied gleich

$$(28')\quad \left\{ -\frac{2}{ik}\log\frac{\varrho+y+\eta}{\varrho+y} \approx \frac{2}{ik}\left(\frac{-\eta}{|z|}+\frac{\eta x^2}{2|z|^3}+\frac{(y+\eta)^3-y^3)}{6|z|^3}\right), \quad |z|\to\infty. \right.$$

Addiert man nun gemäß (25') die Ausdrücke (27'), (14'), (28') und die erste Entwicklung (24'), so folgt

$$(29')\quad \left\{ \begin{aligned} \Phi(z) \sim 2|z| \Bigl\{ & \frac{1-s}{2}\log\sqrt{\frac{x^2+(y-\eta)^2}{x^2+(y+\eta)^2}}+\frac{s}{\zeta_1}+\frac{1}{\zeta_2^{\,2}} \\ & -\frac{1}{\zeta_2^{\,2}}\int\limits_0^\infty e^{-\lambda}\sqrt{\lambda^2+\zeta_2^{\,2}}\,d\lambda\Bigr\} - \frac{1}{k^2|x|}-\frac{y+3\eta}{ik|x|}-\frac{y\eta}{|x|} \\ & +\frac{7(y+\eta)}{4ik^2|x|^2}+\frac{3x^2+(y+\eta)^2}{4k^2|x|^3} \\ & +\frac{7(y+\eta)^3-4y^3+3x^2(y+5\eta)}{12ik|x|^3}+\frac{y\eta(x^2+y^2+\eta^2)}{4|x|^3}, \\ & \qquad |z|\to\infty. \end{aligned} \right.$$

4. Entwicklung von $\Psi(|x|)$ für $|kx|\gg 1$, sowie für $|kx|\ll 1$, $|kz|\ll 1$.

Die Funktion $\Psi(|z|)$ ist (vgl. Gleichung (29) und (33)) definiert durch

$$(30')\quad \left\{ \begin{aligned} \Psi(|z|) &= -\Phi(z)+z\lim_{|z|\to\infty}\frac{\Phi(z)}{z} \\ &= -\Phi(z)+2|z|\Bigl\{\frac{1-s}{2}\log\sqrt{\frac{x^2+(y-\eta)^2}{x^2+(y+\eta)^2}}+\frac{s}{\zeta_1} \\ &\quad +\frac{1}{\zeta_2^{\,2}}-\frac{1}{\zeta_2^{\,2}}\int\limits_0^\infty e^{-\lambda}\sqrt{\lambda^2+\zeta_2^{\,2}}\,d\lambda\Bigr\}. \end{aligned} \right.$$

Für den Klammerausdruck folgt mit (15'), (16'), (18'), (19') und mit der Entwicklung für $H_1^{(1)}(\zeta)$:

$$(31')\quad \left\{ \begin{aligned} & \frac{1-s}{2}\log\sqrt{\frac{x^2+(y-\eta)^2}{x^2+(y+\eta)^2}}+\frac{s}{\zeta_1}+\frac{1}{\zeta_2^{\,2}} \\ & -\frac{1}{\zeta_2^{\,2}}\int\limits_0^\infty e^{-\lambda}\sqrt{\lambda^2+\zeta_2^{\,2}}\,d\lambda \sim (1-s)\Bigl(-\frac{y\eta}{x^2}+\frac{y\eta(y^2+\eta^2)}{x^4} \\ & +\frac{s}{\zeta_1}+\frac{1}{\zeta_2^{\,2}}-\frac{1}{\zeta_2}-\frac{1}{\zeta_2^{\,3}}, \qquad \text{für } |x|\to\infty, \end{aligned} \right.$$

$$(32')\quad \left\{ \begin{aligned} & \approx \frac{1-s}{2}\log\sqrt{\frac{x^2+(y-\eta)^2}{x^2+(y+\eta)^2}}+\frac{s}{\zeta_1}+\frac{1}{2}\log\frac{\gamma\zeta_2}{2}-\frac{1}{4}-\frac{\zeta_2}{3}, \\ & \qquad \text{für } |hx|\ll 1, \quad |k(y+\eta)|\ll 1. \end{aligned} \right.$$

Aus (30'), (31'), (25'), (20'), (24') folgt schließlich

$$(33')\quad \begin{cases} \Psi(|z|) \sim \dfrac{2}{r_0+|x|}\left\{\dfrac{|x|}{r_0 k^2} - \dfrac{y+\eta}{ik} + y\eta\right\} + \dfrac{2\eta}{ikr_0} \\ \quad + \dfrac{1}{r_0(r_0+|x|)^2}\left\{\dfrac{y+\eta}{ik}\left(-\dfrac{3}{k^2}+(y+\eta)^2\right) + \dfrac{3(y+\eta)^2}{k^2}\right. \\ \quad \left. - y\eta(y+\eta)^2\right\} - \dfrac{(y+\eta)^3-y^3}{3ikr_0^2} + \dfrac{y+\eta}{ik^3 r_0^2} - \dfrac{(y+\eta)^2}{k^2 r_0^2}, \\ \qquad (r_0 = \sqrt{x^2+z^2}), \quad |kx| > 1, \end{cases}$$

und aus (30'), (32'), (25'), (22'), (24')

$$(34')\quad \begin{cases} \Psi(|z|) = |z| \log \dfrac{-i\gamma k(r+|x|)}{2} \\ \quad - \dfrac{2}{ik}\log\left(-i\gamma k(\varrho_0+y)\right) + (y+\eta)\log\dfrac{-i\gamma k(\varrho+y+\eta)}{4} \\ \quad - r - \varrho + \dfrac{y+\eta-|x|}{2} \\ \quad + \dfrac{ik}{8}\left(\dfrac{x^2-3z^2}{2} + 2|z|(y+\eta) + (y+\eta)^2\right), \\ \qquad\qquad |kx| < 1, \quad |kz| < 1. \\ \quad (\varrho_0 = \sqrt{x^2+y^2+z^2}, \quad \gamma = 1{,}7811\ldots) \end{cases}$$

5. Berechnung von $\Phi(z)$ und $\Psi(|z|)$ für $y+\eta=0$

Die beiden Doppelintegrale in $\Phi(z)$ [Gleichung (25')] können nach $(y+\eta)$ in Taylorreihen entwickelt werden, sobald $\dfrac{y+\eta}{\sqrt{x^2+z^2}} < 1$ ist.

Von der zugehörigen, sehr gut konvergierenden Entwicklung von $\Phi(z)$ benutzen wir nur das Anfangsglied, d. h. wir setzen in (25')

$$y = \eta = 0$$

und erhalten

$$(35')\quad \begin{cases} \Phi(z) = \dfrac{2}{ik} + \dfrac{2x}{kx} + \dfrac{2r_0}{k^2x^2} - \dfrac{2}{k^2 r_0} \\ \quad + \dfrac{2}{ik}\left[\displaystyle\int_0^{\infty e^{\frac{i\pi}{4}}} e^{-\lambda}\, d\lambda \, \frac{1}{2\pi}\int_C \operatorname{ctg}\varphi \, \frac{\sqrt{\lambda^2-k^2u^2}}{-iku^2}\, du\right]_{y+\eta=0} \\ \quad + I_v\Big|_{y+\eta=0}, \quad (r_0 = \sqrt{x^2+z^2}), \quad y+\eta = 0. \end{cases}$$

Hier sind beim inneren Integral des vorletzten Summanden, dem Integral (11′), für den Grenzübergang $y+\eta \to 0$ je nach der Größe von $|\lambda|$ drei Fälle zu unterscheiden, deren Einzelheiten wir übergehen; man erhält

$$
(36')\left\{
\begin{aligned}
&\lim_{y+\eta=0} \frac{1}{2\pi}\int_C \operatorname{ctg}\varphi \, \frac{\sqrt{\lambda^2+k^2u^2}}{-iku^2}\, du \\
&\quad = -1 + \frac{z\sqrt{\lambda^2+k^2x^2}}{ikx^2}, \qquad 0 \leqq \frac{i\lambda}{k} \leqq |x| \\
&\qquad\qquad\qquad (\sqrt{\lambda^2+k^2x^2} \approx kx, \quad \text{für } \lambda \approx 0) \\
&\quad = -1 + \frac{|z|\sqrt{\lambda^2+k^2x^2}}{ikx^2}, \qquad |x| \leqq \frac{i\lambda}{k} \leqq r_0 = \sqrt{x^2+z^2} \\
&\qquad\qquad\qquad (\sqrt{\lambda^2+k^2x^2} \approx \lambda \text{ für } |\lambda| \to \infty) \\
&\quad = \frac{\lambda r_0}{ikx^2}, \qquad\qquad r_0 \leqq \frac{i\lambda}{k} < \infty;
\end{aligned}
\right.
$$

und hieraus

$$
(37')\left\{
\begin{aligned}
&\lim_{y+\eta=0} \frac{2}{ik}\int_0^\infty e^{-\lambda}\, d\lambda \, \frac{1}{2\pi}\int_C \operatorname{ctg}\varphi \, \frac{\sqrt{\lambda^2-k^2u^2}}{-iku^2}\, du \\
&\quad = \frac{2}{ik}\Biggl[-1 + e^{ikr_0}\left(\frac{r_0}{ikx^2} - \frac{z^2}{x^2}\right) \\
&\qquad + \frac{z}{ikx^2}\int_0^{-ik|x|} e^{-\lambda}\sqrt{\lambda^2+k^2x^2}\, d\lambda \\
&\qquad + \frac{|z|}{ikx^2}\int_{-ik|x|}^{-ikr_0} e^{-\lambda}\sqrt{\lambda^2+k^2x^2}\, d\lambda\Biggr].
\end{aligned}
\right.
$$

Aus dem Integral I_v (28′) wird beim Grenzübergang $y+\eta=0$ nach einigen Umformungen:

$$
(38') \qquad \lim_{y+\eta=0} I_v = \frac{2}{ik}\int_{-ikr_0}^{\infty} \frac{e^{-\lambda}\, d\lambda}{\lambda^2}.
$$

Aus (35′), (37′), (38′) folgt

$$(39')\left\{\begin{aligned}\Phi(z) &= \frac{2z}{xk} + \frac{2r_0}{k^2x^2} - \frac{2}{k^2r_0} \\ &\quad + \frac{2}{ik}\int\limits_{-ikr_0}^{\infty}\frac{e^{-\lambda}\,d\lambda}{\lambda^2} - \frac{2r_0e^{ikr_0}}{k^2x^2} - \frac{2z^2e^{ikr_0}}{ikx^2} \\ &\quad - \frac{2}{k^2x^2}\left[z\int\limits_{0}^{-ik|z|}e^{-\lambda}\sqrt{\lambda^2+k^2x^2}\,d\lambda\right. \\ &\quad \left.+ |z|\cdot\int\limits_{-ik|z|}^{-ikr_0}e^{-\lambda}\sqrt{\lambda^2+k^2x^2}\,d\lambda\right], \quad y+\eta=0\end{aligned}\right.$$

$$(40')\left\{\begin{aligned}\lim_{|z|\to\infty}\frac{\Phi(z)}{|z|} &= \frac{2s}{kx} + \frac{2}{k^2x^2} - \frac{2s}{k^2x^2}\int\limits_{0}^{-ik|z|}e^{-\lambda}\sqrt{\lambda^2+k^2x^2}\,d\lambda \\ &\quad - \frac{2}{k^2x^2}\int\limits_{-ik|z|}^{\infty}e^{-\lambda}\sqrt{\lambda^2+k^2x^2}\,d\lambda, \qquad s=\frac{z}{|z|}\end{aligned}\right.$$

und nach (30')

$$(41')\left\{\begin{aligned}\Psi(|z|) &= -\Phi(z) + |z|\lim_{|z|\to\infty}\frac{\Phi(z)}{|z|} \\ &= \frac{2|z|}{k^2r_0(r_0+|z|)} - \frac{2}{ik}\int\limits_{-ikr_0}^{\infty}\frac{e^{-\lambda}\,d\lambda}{\lambda^2} + \frac{2r_0e^{ikr_0}}{k^2x^2} \\ &\quad + \frac{2z^2e^{ikr_0}}{ikx^2} - \frac{2|z|}{k^2x^2}\int\limits_{-ikr_0}^{\infty}e^{-\lambda}\sqrt{\lambda^2+k^2x^2}\,d\lambda, \quad y=\eta=0,\end{aligned}\right.$$

oder, nach zweimaliger partieller Integration,

$$(42')\left\{\begin{aligned}\Psi(|z|) &= \frac{2|z|}{k^2r_0(r_0+|z|)} - \frac{2}{ik}\int\limits_{-ikr_0}^{\infty}\frac{e^{-\lambda}\,d\lambda}{\lambda^2} \\ &\quad - 2|z|\int\limits_{-ikr_0}^{\infty}\frac{e^{-\lambda}\,d\lambda}{(\lambda^2+k^2x^2)^{3/2}}, \qquad y=\eta=0, \\ &\qquad\qquad\qquad\qquad (r_0=\sqrt{x^2+z^2})\end{aligned}\right.$$

Zur näherungsweisen Berechnung der beiden letzten Integrale ist zu sagen:

Es gilt asymptotisch für großes $|kr_0|$

$$(43')\left\{\begin{aligned}\int\limits_{-ikr_0}^{\infty}\frac{e^{-\lambda}\,d\lambda}{\lambda^2} &\sim \frac{e^{ikr_0}}{(-ikr_0)^2}\left(1-\frac{2!}{-ikr_0}+\frac{3!}{(-ikr_0)^2}-\dots\right), \\ &\qquad\qquad |kr_0|\to\infty.\end{aligned}\right.$$

und für großes $|kz|$ $\Big(P_\nu(x) = \nu$-te Kugelfunktion;

$$P_\nu'(x) = \frac{d P_\nu(x)}{dx}; \quad P_1(x) = x, \quad P_2(x) = \frac{3x^2}{2} - \frac{1}{2},$$

$$P_3(x) = \frac{5x^3}{2} - \frac{3x}{2}, \text{ usw.}\Big)$$

$$(44')\left\{\begin{aligned} \int_{-ikr_0}^{\infty} \frac{e^{-\lambda}\, d\lambda}{(\lambda^2 + k^2 z^2)^{3/2}} &= \frac{e^{ikr_0}}{(-ik|z|)^2} \int_0^\infty \frac{e^{ik|z|s}\, ds}{\left(1 + 2s\frac{r_0}{|z|} + s^2\right)^{3/2}} \\ &= \frac{e^{ikr_0}}{-k^2 z^2} \int_0^\infty e^{ik|z|s}\, ds \sum_{\nu=0}^{\infty} s^\nu P'_{\nu+1}\left(\frac{-r_0}{|z|}\right) \\ &\sim \frac{e^{ikr_0}}{-k^2 z^2} \sum_{\nu=0}^{\infty} P'_{\nu+1}\left(\frac{-r_0}{|z|}\right) \int_0^\infty e^{ik|z|s} s^\nu\, ds \\ &= -\frac{e^{ikr_0}}{k^2 z^2} \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{\nu!}{(-ik|z|)^{\nu+1}} P'_{\nu+1}\left(-\frac{r_0}{|z|}\right), \\ &\qquad |kz| \to \infty; \end{aligned}\right.$$

hieraus folgt in erster Näherung für das Integral (44') der Wert $\frac{e^{ikr_0}}{(-ik|z|)^2}$ und daher für (42'):

$$45')\quad \Psi(|z|) \approx \frac{2|z|}{k^2 r_0 (r_0 + |z|)} - \frac{2 i x^2 e^{ikr_0}}{k^2 r_0^2 z^2}, \quad |kz| > 1, \; y = \eta = 0.$$

Für kleines $|kr_0|$ ist zu benützen:

$$(46')\left\{\begin{aligned} \int_{-ikr_0}^{\infty} \frac{e^{-\lambda}\, d\lambda}{\lambda^2} &= \frac{e^{ikr_0}}{-ikr_0} - \int_{-ikr_0}^{\infty} \frac{e^{-\lambda}\, d\lambda}{\lambda} \\ &= \frac{e^{ikr_0}}{-ikr_0} + \log(-i\gamma k r_0) + \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{(ikr_0)^\nu}{\nu!\,\nu} \\ &= \log(-i\gamma k r_0) - \frac{1}{ikr_0} - 1 + \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{(ikr_0)^\nu}{(\nu+1)!\,\nu}. \end{aligned}\right.$$

Falls $|kz|$ klein oder von der Größenordnung 1 ist, integrieren wir das letzte Integral in (41') einmal partiell:

$$
(47')\left\{
\begin{aligned}
\Psi(|z|) = \frac{2\,|x|}{k^2 r_0 (r_0 + |x|)} - \frac{2}{i k} \int\limits_{-i k r_0}^{\infty} \frac{e^{-\lambda} d\lambda}{\lambda^2} + \frac{2 r_0 e^{i k r_0}}{k^2 x^2} \\
- \frac{2\,|z|}{k^2 x^2} \left(\int\limits_{-ik|x|}^{\infty} - \int\limits_{-ik|x|}^{ikr_0} \frac{e^{-\lambda} \lambda\, d\lambda}{\sqrt{\lambda^2 + k^2 x^2}} \right).
\end{aligned}
\right.
$$

Nun ist

$$
(48') \qquad \frac{2}{k\,|x|} \int\limits_{-ik|x|}^{\infty} \frac{e^{-\lambda} \lambda\, d\lambda}{\sqrt{\lambda^2 + k^2 x^2}} = i \pi H_1^{(1)}(k\,|x|)
$$

und das letzte Integral in (47') kann nach Einführung einer neuen reellen Integrationsvariablen $\mu = \frac{1}{-ik} \sqrt{\lambda^2 + k^2 x^2}$ in eine für $|k z| \lessapprox 1$ rasch konvergierende Reihe entwickelt werden:

$$
\begin{aligned}
\int\limits_{-ik|x|}^{-ikr_0} \frac{e^{-\lambda} \lambda\, d\lambda}{\sqrt{\lambda^2 + k^2 x^2}} &= - i k \int\limits_0^{|z|} e^{ik\sqrt{\mu^2 + x^2}} d\mu \\
&= - i k\, e^{ikr_0} \int\limits_0^{|z|} e^{-ik(r_0 - \sqrt{\mu^2 + x^2})} d\mu \\
&= - i k\, e^{ikr_0} \sum_{\nu = 0}^{\infty} \frac{(-ik)^\nu}{\nu!} \int\limits_0^{|z|} (r_0 - \sqrt{\mu^2 + x^2})^\nu d\mu
\end{aligned}
$$

$$
(49')\left\{
\begin{aligned}
\int\limits_{-ik|x|}^{-ikr_0} \frac{e^{-\lambda} \lambda\, d\lambda}{\sqrt{\lambda^2 + k^2 x^2}} = - i e^{ikr_0} \Big[k|z| - \frac{i k^2}{2} \Big(r_0 |z| - x^2 \log \frac{r_0 + |z|}{|x|} \Big) \\
- \frac{k^2}{2} \Big(\frac{|z|^3}{3} + x^2 |z| - r_0 x^2 \log \frac{r_0 + |z|}{|x|} \Big) \\
+ \frac{i k^4}{48} \Big(r_0 |z| (15 x^2 + 2 z^2) \\
- 3 x^2 (5 x^2 + 4 z^2) \log \frac{r_0 + |z|}{|x|} \Big) + \ldots
\end{aligned}
\right.
$$

Mittels der Gleichungen (46')—(49') ist dann $\Psi|z|$ für $|kz| \approx 1$ zu berechnen.

(Eingegangen 2. November 1928)

---

2. *Die Zerstreuungsgesetze von Kanalstrahlen bei ihrem Durchgang durch feste Körper;*

eine Bemerkung zu der gleichnamigen Arbeit von E. Homma[1]*;*

von Chr. Gerthsen

Bereits früher[2] habe ich darauf hingewiesen, daß in der Arbeit von Homma über die Zerstreuungsgesetze von Kanalstrahlen die auffallende Annahme einer Proportionalität von Kanalstrahlengeschwindigkeit und Entladungsspannung einer näheren Begründung entbehrt.

Da nun die Arbeit von Homma sehr bestimmte Aussagen über die Streuung von Wasserstoffkanalstrahlen enthält, die durch ihre scheinbare Übereinstimmung mit den an α-Strahlen gewonnenen Resultaten eine besondere Sicherheit zu beanspruchen scheinen[3], sehe ich mich veranlaßt, auf einen Fehler hinzuweisen, dessen Richtigstellung die Deutung der Beobachtungsresultate wesentlich verändert und den Anschluß an die α-Strahlenzerstreuungsgesetze vollständig aufhebt.

Die hier vorgebrachte Kritik richtet sich gegen die Bestimmung des wahrscheinlichsten Ablenkungswinkels. Dieser ist nicht aus der Teilchenzahl auf gleich breiten Ringen einer Ebene, sondern vielmehr aus der Teilchenzahl auf gleich breiten Kugelzonen herzuleiten. Es muß also eine Projektion der am ebenen Fluoreszenzschirm beobachteten Dichteverteilung auf die Kugel vorgenommen werden (Fig. 1). Die Projektion eines Flächenstückes Δf der Ebene auf die Kugel ist $\Delta f \cos^2 \psi$; die Dichte in den Punkten der Kugel leitet sich also aus der Teilchendichte $I(r)$, gemessen auf dem ebenen Schirm im Abstande r vom Auftreffpunkt der unabgelenkten Strahlen, durch Multi-

---

1) E. Homma, Ann. d. Phys. 80. S. 609. 1926.

2) Chr. Gerthsen, Ann. d. Phys. 86. S. 1025. 1928.

3) Man vergleiche das Referat von E. Rüchardt im Handbuch der Physik von Geiger und Scheel, Bd. XXIV. S. 104.

plikation mit $\frac{1}{\cos^3\psi}$ ab. Die in einer Kugelzone vom Flächeninhalt $2\pi\varrho R\,d\psi$ enthaltene Teilchenzahl ist also

$$J(r)\frac{1}{\cos^3\psi}\,2\pi\varrho R\,d\psi\,.$$

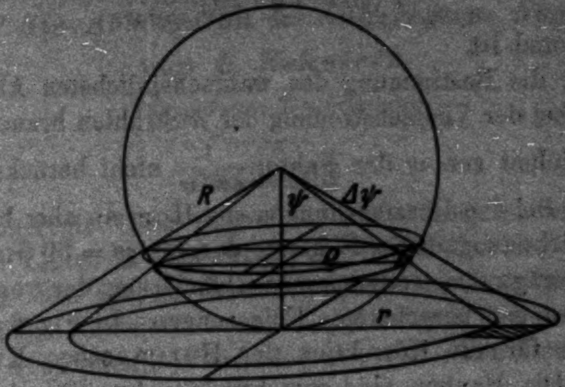


Fig. 1

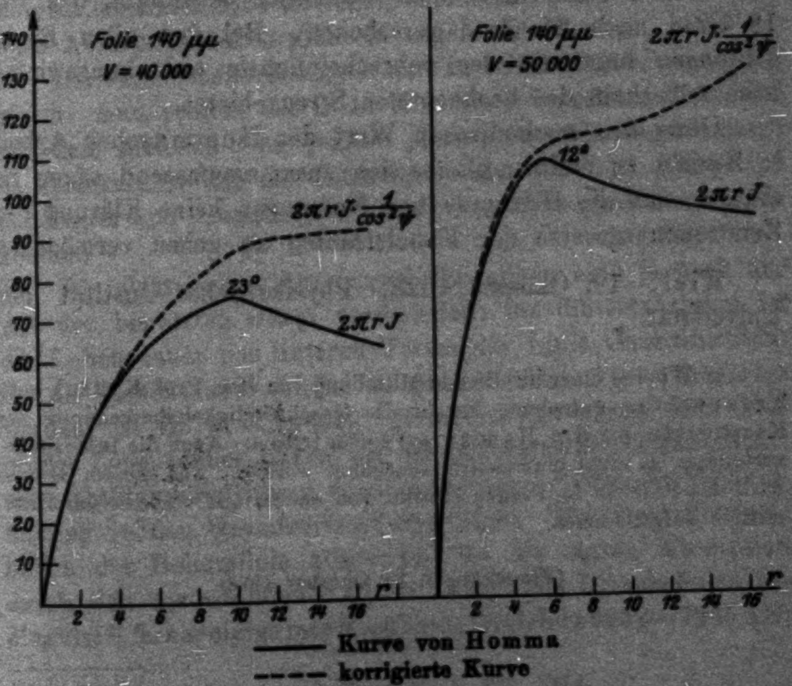


Fig. 2

Drückt man nun noch ϱ durch r und den zugehörigen Winkel ψ aus, $\varrho = r \cos \psi$, so findet man, daß die Teilchenzahl auf gleich breiten Kugelzonen, durch die am ebenen Schirm gemessenen Daten ausgedrückt, mit

$$F(\psi) = 2 \pi r I(r) \frac{1}{\cos^2 \psi}$$

proportional ist.

Für die Bestimmung des wahrscheinlichsten Ablenkungswinkels bei der Vielfachstreuung der α-Strahlen brauchte wegen der Kleinheit von ψ der Faktor $\frac{1}{\cos^2 \psi}$ nicht berücksichtigt zu werden. Bei den Untersuchungen von Homma aber bedingt die Berücksichtigung dieses Faktors, der für $\psi = 30$ Grad bereits 1,333 beträgt, eine vollkommene Abänderung der von ihm aus den Messungen hergeleiteten Folgerungen. In Fig. 2 sind zwei Beispiele für die Korrektion der Hommaschen Kurven gegeben. Die Maxima sind verschwunden (nur für den Durchtritt durch die dünnste Folie bleiben sie erhalten, das Maximum von 8 Grad wird nicht wesentlich beeinflußt, das von 18 Grad nach 21 Grad verschoben). Bei fast allen Beobachtungen liegt also der wahrscheinlichste Ablenkungswinkel noch außerhalb des beobachteten Streugebietes.

Ohne den methodischen Wert der Hommaschen Arbeit in Zweifel zu stellen, glaube ich zusammenfassend sagen zu müssen, daß die Hommaschen Messungen keine Klärung der Zerstreuungsgesetze der Kanalstrahlen zu geben vermögen.[1]

Kiel, 12. Oktober 1928, Physikalisches Institut der Universität.

---

[1] Wie ich einer brieflichen Mitteilung von Hrn. Prof. Rausch von Traubenberg entnehme, beruht die Geschwindigkeitsberechnung der Kanalstrahlen bei Hrn. Homma auf einem Irrtum. Auch die Intensitätsverteilung ist nicht einwandfrei berechnet worden. Aus diesem Grunde wird das Problem im Prager Institut von neuem mit verbesserten Hilfsmitteln aufgenommen.

(Eingegangen 13. Oktober 1928)

8. *Der Einfluß von Druck und Fremdgaszusatz auf die Absorption in angeregtem Neon;*

von L. Eckstein

(Frankfurter Dissertation)

Einleitung

Unangeregte Gase zeigen bei der Absorption von Licht diejenigen Linien in Absorption, die durch Kombination eines Terms mit dem größten Term des Spektrums hervorgehen; bei ihnen erfolgt Absorption vom Grundzustand des Atoms aus (primäre Absorption). Wird dagegen das absorbierende Gas dauernd angeregt, z. B. durch Elektronenstöße, so werden auch solche Linien absorbiert, deren unterer Kombinationsterm einem durch Elektronenstöße erreichbaren Zustand entspricht. (Sekundäre Absorption, Absorption in angeregten Gasen.)

Die Versuchsanordnungen sind in beiden Fällen wesentlich gleich: man schickt das Licht einer Emissionsröhre durch die mit dem gleichen Gas gefüllte Absorptionsröhre und zerlegt es spektral, so daß die Intensitäten der einzelnen Linien bei angeregter und unangeregter Absorptionsröhre gemessen werden können.

Die elektrischen Anregungsbedingungen sind je nach der Art des benutzten Gases verschieden; für die Absorption ist die Lebensdauer des unteren Terms der Linie verantwortlich: ist die Lebensdauer klein, so müssen viele Atome angeregt werden, ist sie groß, genügt geringere Anregung. Den Fall großer Lebensdauer haben wir bei den metastabilen Zuständen, die nicht durch Strahlung, sondern nur durch Stöße oder Molekülbildung in den Grundzustand übergehen. Bekannte Beispiele bilden die Heliumlinie 10830 ÅE, wo die starke Absorption durch den metastabilen $2\,s$ ($2\,{}^3S_1$-)Term des Orthoheliums bedingt ist[1], ferner einige rote Neonlinien im Gebiet 5852—7245 ÅE;

---

[1] F. Paschen, Ann. d. Phys. 45. S. 625. 1914.

wo sämtliche Linien, die durch Kombination mit einem s_2- oder s_4-Term entstehen, schwache, solche, die mit einem s_3- oder s_5-Term kombinieren, starke Absorption zeigen.[1]

Die Stärke der Absorption zeigt mit steigendem Strom in der Absorptionsöhre sättigungsartigen Verlauf. Sie hängt ferner bei festem Druck in der Emissionsröhre vom Druck in der Absorptionsröhre ab, wie schon Paschen gezeigt hatte. Systematisch wurde die Druckabhängigkeit der Absorption nicht untersucht.

Daß bei den Absorptionsversuchen große Gasreinheit erforderlich ist, wird in den eben angeführten Arbeiten betont. Geringe Spuren von Wasserstoff genügen, um die Absorption wesentlich herabzudrücken, dagegen machen selbst größere Mengen beigemischten Heliums relativ wenig aus. Meissner (a. a. O.) wies bei Besprechung des Einflusses der Verunreinigungen auf eine etwaige, als gering vermutete, Einwirkung des dem Neon zugesetzten Heliums hin, da die damaligen Versuche nicht mit ganz reinem Gas, sondern mit Neon–Heliumgemisch (20 Proz. Helium), ausgeführt wurden.

Gegenstand der vorliegenden Untersuchung war es nun, einmal die Druckabhängigkeit systematisch zu verfolgen, und zweitens auch Aufschluß über die Einwirkung beigemischter Fremdgase auf die Größe der Absorption zu geben.

1. Methode

Die Versuchsanordnung mußte so getroffen werden, daß die Emissions- und Absorptionsröhre mit reinem Neon gefüllt und die Gasdrucke in beiden Röhren auf jeden gewünschten Druck eingestellt werden konnten, wobei das bei Druckänderung überflüssig gewordene Edelgas zurückgewonnen werden konnte. Ferner mußte die Beimischung jeder gewünschten, möglichst reinen Fremdgasmenge (He, A, H_2, N_2) durchführbar sein.

Die *Versuchsanordnung* sei an Fig. 1 erläutert. Zum Evakuieren der Apparatur diente ein Kondensationsaggregat mit Kapselvorpumpe. Das dem Kolben *Ne* entnommene Neon strömte zuerst durch ein U-Rohr U_1 und ein Kohlegefäß *K* zum Reinigungsgefäß *R*. Das Kohlerohr besaß einen besonderen

---

[1] K. W. Meissner, Ann. d. Phys. 76. S. 124. 1925.

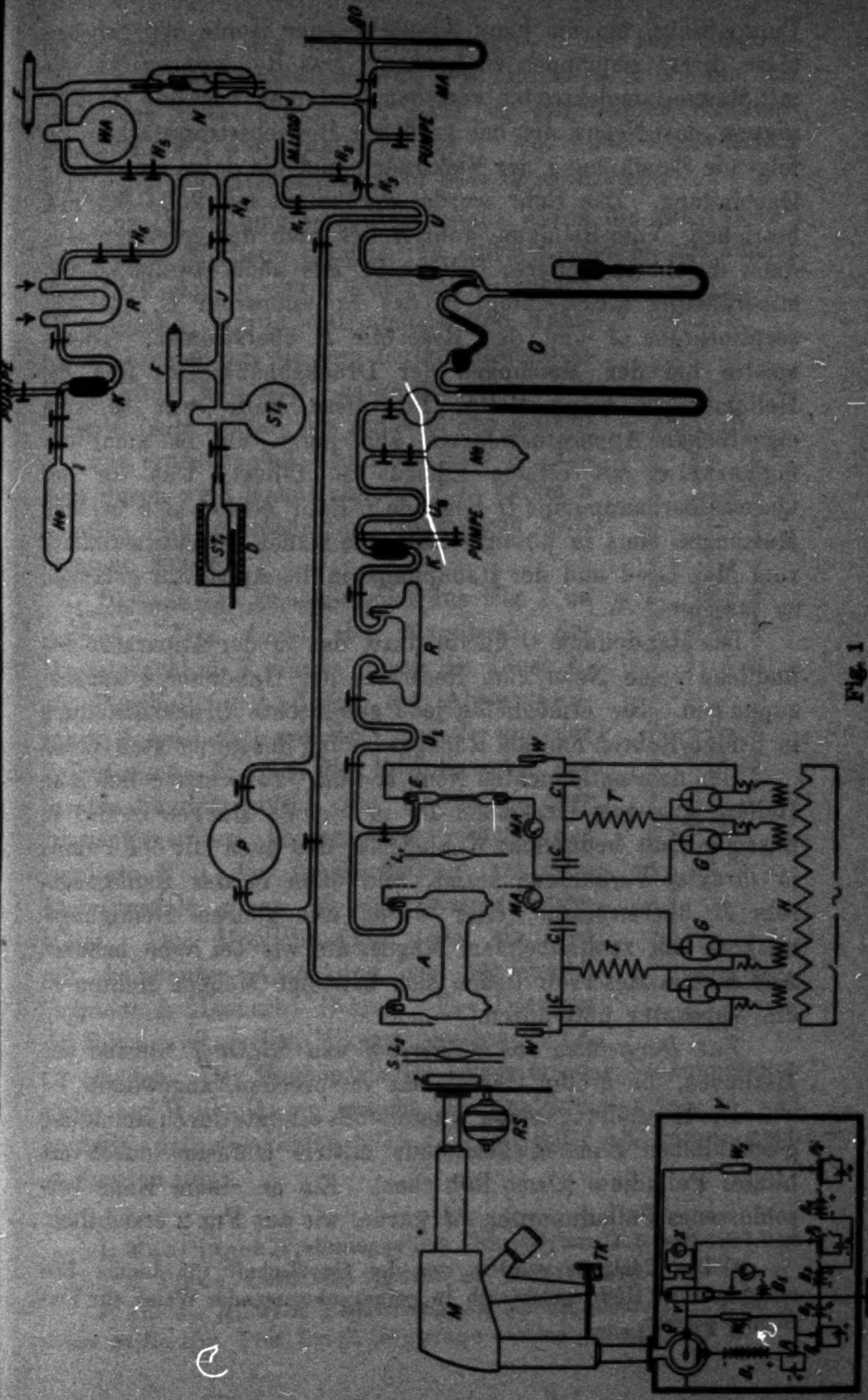

He
Hg
K
R
H6
H5
F
WA
N
J
M.L.100
H2
H3
H1
H4
ST2
ST1
D
PUMPE
MA
U
O
U2
R
U1
P
A
E
L1
MA
C
C1
T
G
H
W
SL1
RS
M
TK
V
W1
B1
B2

Fig. 1

Pumpansatz, um die beim Ausglühen der Kohle abgegebenen Gase direkt abpumpen zu können. Das Reinigungsgefäß war mit Magnesiumelektroden versehen, und man benutzte zur Reinigung des Neons die bei größeren Betriebsstromstärken erfolgende Zerstäubung der Elektroden und die dabei eintretende Gasbindung. Das Rohr wurde gewöhnlich mit 200—300 mA betrieben. Vom Reinigungsrohr *R* ließ man das gereinigte Gas dann durch ein weiteres U-Rohr U_3, das noch etwaige Quecksilberdämpfe niederschlug, in das Emissionsrohr *E*, das Absorptionsrohr *A* und das Reservoir *P* überströmen. Dieses spielte bei den Messungen der Druckabhängigkeit und bei Heliumzusatz keine Rolle; für diese Fälle war es vom eigentlichen Apparaturvolumen abgesperrt, um es nicht unnötigerweise mit reinem Edelgas zu füllen. Das vor der Quecksilberhandpumpe *O* liegende *U*-Rohr befand sich bei den Messungen stets in flüssiger Luft, um keinen Quecksilberdampf vom Mac Leod und der Handpumpe in die Apparatur gelangen zu lassen.

Die Handpumpe *O* diente dazu, das in der Apparatur befindliche reine Neon zum Reservoir der Handpumpe zurückzupumpen. Sie ermöglichte jede gewünschte Druckeinstellung in beiden Rohren und die Rückgewinnung des gereinigten Gases.

Um dem untersuchten Neon Helium[1]) zuzusetzen, ließ man Helium aus dem Gaskolben *He* in kleinen Mengen in das in flüssiger Luft befindliche Kohlegefäß, das auch mit der Pumpe in direkter Verbindung stand, und dann in das Reinigungsrohr *R* überströmen. Hier wurde die gleiche Reinigungsmethode mit zerstäubendem Magnesium wie bei Neon benutzt. Aus diesem Reservoir ließen sich beliebige Mengen Helium in die Apparatur überführen.

Zur *Darstellung von Wasserstoff und Stickstoff* wurden die Methoden, die größte Gasreinheit versprechen, angewandt.

Die Herstellung reinen Wasserstoffs erfolgte durch Reinigung gewöhnlichen Bombenwasserstoffs mittels Diffusion durch erhitztes Palladium (Osmo Röhrchen). Ein an einem Ende verschlossenes Palladiumrohr *Pd* wurde, wie aus Fig. 2 ersichtlich, eingeschmolzen; das offene Ende ragte in ein zum Geislerrohr *F* und Wasserstoffreservoir *WA* führendes Rohr, das verschlossene Ende wurde von einer es umgebenden Wolframheizspirale *Wh* auf Rotglut erbitzt.1) Auf diese Weise erhält man ganz reinen Wasserstoff in beliebigen Mengen.

---

[1]) Die Edelgase wurden von der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen in Höllriegelskreuth in entgegenkommender Weise zur Verfügung gestellt.

Zur Darstellung reinen Stickstoffs wurde die von **Tiede**2) angegebene Methode benutzt. In einem Kolben St_1 aus Jenaer Glas, der sich in einem elektrisch heizbaren Ofen befand, wurde Natriumazid (von Kahlbaum bezogen) auf die zum Zerfall notwendige Temperatur von 320° gebracht. Das Gas strömte beim Zerfall des Azids in den Kolben St_2, das Trockengefäß *J* und das Rohr *F*. Aus dem durch zwei Hähne abgesperrten Volumen konnten die gewünschten Gasmengen entnommen werden.

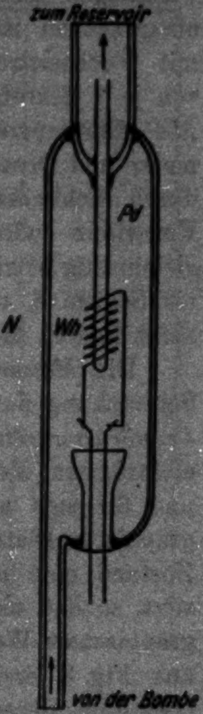


Fig. 2

Die *optische Anordnung* ist aus Fig. 1 zu ersehen. Das Licht der Kapillaren der Emissionsröhre *E* wurde durch die Linse L_1 als Parallelbündel durch die Absorptionsröhre *A* geschickt; mit der Linse L_2 und der Zylinderlinse *Z*, die die Beeinflussung des Strahlenbündels durch die Endflächen der Absorptionsröhre kompensierte, wurde der kapillare Teil der Emissionsröhre auf dem Eintrittsspalt eines Monochromators abgebildet. Der Monochromator war ein Typ mit konstanter Ablenkung von 90 Grad3) (Schmidt & Haensch, Berlin). Die Drehung des Prismas ist an einer Mikrometerschraube *TK* zu ersehen. Der Monochromator wurde mit der Neonemissionsröhre auf Wellenlängen geeicht, die Spaltbreite wurde so weit gewählt, daß die Linien 6382 ÅE und 6402 ÅE gerade noch getrennt waren.

---

1) **Max Planck**, Vorlesungen über Thermodynamik, 5. Aufl. 1917. 218.

2) E. **Tiede**, Chemische Berichte 49. S. 1742. 1916.

3) Für die leihweise Überlassung des Monochromators sei auch an dieser Stelle Hrn. Prof. Dr. C. **Déguisne** bestens gedankt.

Zur *elektrischen Anregung* der Röhren diente hochgespannter Gleichstrom, der mit Gleichrichterschaltungen nach **Greinacher** erzeugt wurde.[1]) Für die Emissionsröhre und für die Absorptionsröhre kam je eine Gleichrichteranordnung zur Verwendung, um beide Röhren unabhängig voneinander verschiedenen Betriebsverhältnissen unterwerfen zu können. H ist der Heiztransformator für die Gleichrichter G; die 4 Sekundärwicklungen sind gegen die Primärwicklung und gegeneinander entsprechend isoliert. T sind die Sekundärwicklungen zweier mit Wechselstrom betriebener Induktorien, C Kondensatoren von je 1 Mikrofarad Kapazität, W Hochohmwiderstände (Silit), MA Milliamperemeter. Die Spannung konnte durch Potentiometer und Drosseln jede gewünschte Feinregulierung erfahren, durch Schließen der jeweiligen Stromschlüssel konnte die Emissions- oder Absorptionsröhre oder auch beide Röhren gleichzeitig betrieben werden. Hinter der Linse L_2 befand sich ein Schirm S, um das Licht bei betriebenen Röhren mitunter nicht in den Monochromator M gelangen zu lassen.

Die *Messung der Intensität* einer Spektrallinie und deren Schwächung durch Absorption erfolgte *photoelektrisch* mit einer *Verstärkerschaltung*.[2]) Der Grund für die Wahl einer photoelektrischen Methode, die für den roten Spektralbereich an und für sich ungünstig ist, lag in dem Wunsch, die photographische Platte zu umgehen, die besonders im sensibilisierten Zustand eine große Verschiedenheit der Plattenkonstanten besitzt, so daß eine große Exaktheit der Photometrie auf photographischem Wege nicht zu erreichen ist. Die Schaltung ist aus Fig. 3 ersichtlich. Das Licht einer zu untersuchenden Neonlinie, deren Einstellung durch obige Eichung bekannt ist, fällt in die Photozelle Q (Rubidiumzelle mit Argonfüllung von Günther & Tegetmeyer, Braunschweig) und löst lichtelektrisch Elektronen aus. Der ausgelöste Photostrom fließt über den Hochohmwiderstand W_1 zum positiven Pol der Batterie B_1, deren negativer Pol an der Alkalischicht der Photozelle liegt.

---

1) H. **Greinacher**, Phys. Zeitschr. 17. S. 343. 1916.

2) H. **Rosenberg**, Naturwissenschaften 19. S. 359. 1921; G. **du Prel**, Ann. d. Phys. 70. S. 199. 1923; K. W. **Hausser**, R. **Jaeger** u. W. **Vahle**, Wissenschaftliche Veröffentlichungen aus dem Siemens-Konzern, 2. S. 324. 1922.

Die an den Enden des Widerstands herrschende Spannungsdifferenz liegt zwischen Steuergitter und Kathode einer Doppelgitterröhre (Spezialkonstruktion von Siemens & Halske); je nach der Intensität des einfallenden Lichts ändert sich der ausgelöste Photostrom und mit ihm der Anodenstrom. Zwischen Anode und Raumladegitter liegt das Galvanometer *X*, der Anodenstrom bei verdunkelter Zelle wird kompensiert, die bei Veränderung der Intensität der Spektrallinie bewirkte Anodenstromänderung verursacht einen Brückenstrom, der durch das Galvanometer *X* fließt.

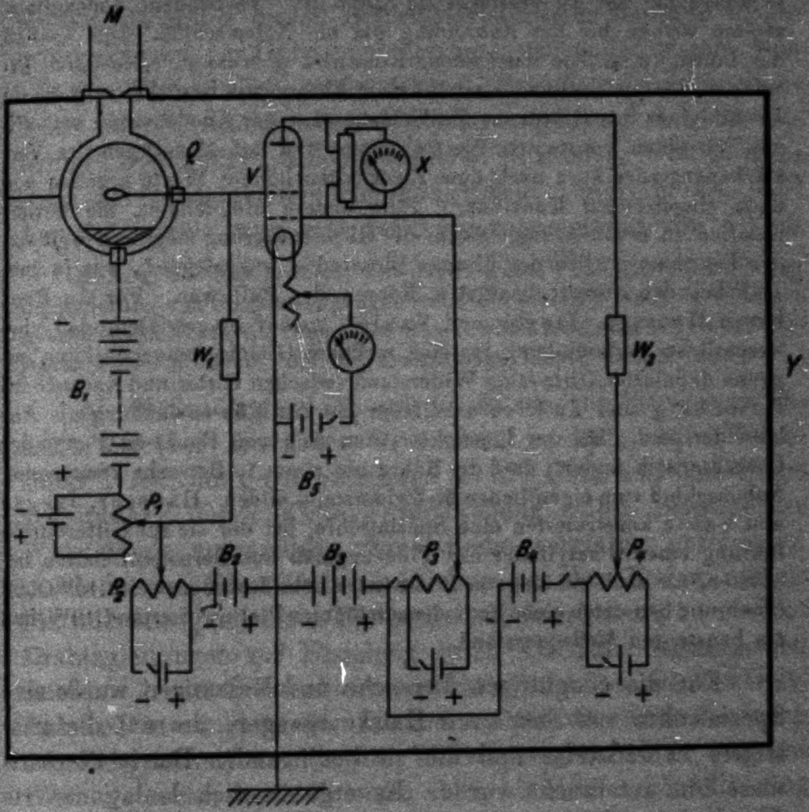


Fig. 3

2. Vorversuche über die Intensitätsmessung von Linien

Bevor wir an die eingehende Beschreibung der Methode der Intensitätsmessung gehen, seien kurz einige Vorversuche erwähnt, die mit anderen Verstärkerröhren gemacht wurden.

Zuerst wurden Vorversuche mit alten A. E. G.-Röhren, bei denen die Gitter- und Anodenzuführung auf der einen Stirnseite, die Zuleitungen zum Glühdraht auf der anderen Stirnseite des Rohres angebracht waren, ausgeführt. Die Röhren wurden auf der Gitterseite entsockelt, von eingedrungenen Kittresten sorgfältig befreit und paraffiniert, um möglichst hohe Gitterisolation zu erreichen. Diese ist um so mehr erforderlich, je schwächer der zu verstärkende Strom ist. Vorhandene Ionengitterströme wirken bei der Anordnung wie ein Nebenschluß. Den Einfluß der Ionengitterströme hatte schon Rosenberg erkannt. Die durch Erwärmen der Gittereinschmelzstelle beim Einbrennen bewirkte vergrößerte Leitfähigkeit des Glases ist die Ursache, daß der Anodenstrom erst allmählich einen konstanten Wert annimmt und daß Messungen des Verstärkungsgrades kurz nach dem Einschalten höhere Werte ergeben wie nach eingetretener Konstanz.¹) Eine andere Möglichkeit, die Gitterisolation zu erhöhen, liegt darin, die Gitterzuführung möglichst weit von den Einschmelzstellen der übrigen Elektroden wegzulegen²), was ja zum Teil bei den vorerst benutzten Röhren der Fall war. Vor du Prel hatten Hausser, Jaeger und Vahle³) darauf hingewiesen, daß eine wesentliche Vorbedingung für eine meßbare Gleichstromverstärkung ein genau definierter Ohmscher Widerstand zwischen Gitter und Kathode ist. Rosenberg und du Prel arbeiteten mit der Röhrenwandung als Ableitwiderstand. Da der Ionengitterstrom sich von Punkt zu Punkt der Charakteristik ändert, darf die Röhre nie einen in Betracht kommenden Nebenschluß zum eigentlichen Meßwiderstand bilden. Hausser, Jaeger und Vahle konstruierten eine Spezialröhre, bei der sie zur Gitterdurchführung einen Glaszylinder mit Trockengefäß und Bernsteinisolation benutzten, die auch bei längerer Brenndauer hohe Isolationswerte (10^{14} Ohm) ergab, und benutzten einen kathodenzerstäubten Platinwiderstand (10^{10} Ohm) als konstanten Meßwiderstand.

Für die endgültigen Versuche und Messungen wurde eine Spezialröhre von Siemens & Halske bezogen, die auf die günstigste Arbeitsweise und die sie bedingenden Betriebsverhältnisse hin untersucht wurde. Es ergaben sich Isolationswerte von etwa 10^{18} Ohm; zur Trocknung wurde in kleine Stücke zerschnittenes, metallisch reines Natrium in die Trockenvorrichtung eingebracht. Bei Versuchen von Hausser, Jaeger und Vahle über die Reduktionsgrenze der Gitterströme zeigte sich, daß durch weitgehendere Entgasung die Gitterströme nicht um die notwendigen Größenordnungen herabzusetzen sind. Es bietet sich aber eine andere Möglichkeit, um dieses

---

1) G. du Prel, a. a. O.

2) G. du Prel, a. a. O.

3) K. W. Hausser, R. Jaeger und W. Vahle, a. a. O.

Ziel zu erreichen: Herabsetzung des Anodenpotentials, zu der man auch hier gezwungen war. Da die Absorptionsmessungen mit größerer Genauigkeit ausgeführt werden sollten, als man sie mit photographischer Photometrierung erhält (5—10 Proz.), konnte die Röhre nicht bei 7 Volt Anodenspannung benutzt werden, da unter diesen Betriebsverhältnissen dauernd kleine Schwankungen des Galvanometerstroms vorhanden waren. Wie aus Fig. 8 ersichtlich, waren Gitter-, Raumlade- und Anodenkreis mit Potentiometerschaltungen ausgebaut, um die jeweiligen Spannungen beliebig variieren zu können. Völlige Konstanz des Galvanometers (Empfindlichkeit: $1\ \mathrm{mm}/1\ \mathrm{m} = 6 \cdot 10^{-9}$ Ampere) erhielt man erst bei Anodenspannungen von 4 Volt.

Es mag erwähnt werden, daß Strömgren[1]) zur photoelektrischen Registrierung von Sterndurchgängen nach der gleichen Methode mit einer solchen Spezialröhre von Siemens & Halske nebst Hochohmwiderstand derselben Firma arbeitete; die Anodenspannung betrug dort 5 Volt.

Als Meßwiderstand W_1 wurde, da ein von Siemens zu anderen Zwecken bezogener Widerstand zu klein war (Widerstand $1 \cdot 10^9$ Ohm), ein passender ($1 \cdot 10^{10}$ Ohm) aus einer Reihe abgestufter, durch Kathodenzerstäubung selbst hergestellter Widerstände ausgewählt. Eine Reihe sorgfältig gereinigter, gleich langer Glasstäbchen erhielten an den Enden mittels Platinierflüssigkeit einen Platinüberzug eingebrannt, an den die Drahtzuleitungen zur Erzielung guten Kontakts angeschlossen wurden. In der Zerstäubungsapparatur befanden sich die Glasstäbchen in zunehmender Entfernung von der Kathode; nach der Zerstäubung wurden die Widerstände sofort in flüssiges Picein getaucht, damit sie einen völlig hochisolierenden Überzug erhielten. Der Heizwiderstand wurde gegen thermische Einflüsse sorgfältigst geschützt und alle Verbindungen wurden, soweit wie angängig, verlötet. Die benötigten Spannungen B_1, B_2, B_3 und B_4 wurden einer Gruppe kleinzelliger, in Paraffin eingegossener Akkumulatorenbatterien entnommen; für die Potentiometer und für die Heizung dienten Akkumulatoren großer Kapazität. Der Heiz- und Anodenstrom wurden mit hinreichend genauen Meßinstrumenten kontrolliert. W_2 war ein Widerstand von 100000 Ohm. Die gesamte Verstärkeranordnung war zusammen mit der Photozelle in einem geerdeten Blechkasten *Y* untergebracht. Das Galvanometer *X* befand sich davon getrennt in einem besonderen Blechgehäuse und die Galvanometerleitung wurde als verdrillte Litze durch ein geerdetes Rohr geführt, das die beiden Kästen verband. Von außen führten keinerlei Zuleitungen in die Kästen. Trotz aller Schutzmaßnahmen war die Anordnung nicht vollständig gegen *starke* äußere Störungen geschützt.

---

[1]) B. Strömgren, Astronomische Nachrichten 226. Nr. 5406. 1926.

Da die Empfindlichkeit der Photozelle für die roten Neonlinien gering war, mußte mit ihr wenige Volt unter der Entladungsspannung gearbeitet werden, um hinreichende Photoströme zu erhalten. Die Photozellen zeigen in der Nähe des Entladepotentials Ermüdungs- und Erholungserscheinungen, die Rosenberg[1]) zum erstenmal eingehend untersuchte. Die Zelle erleidet bei Belichtung eine Empfindlichkeitsabnahme, die bei Verdunkelung wieder zurückgeht. Die Dauer, bis Konstanz der Empfindlichkeit eingetreten ist, sowie die Stärke der Ermüdung bei verschiedenen Zellspannungen und Belichtungsintensitäten sind individueller Natur.

Steinke[2]) untersuchte eine Photozelle (Kaliumzelle mit Argonfüllung von Günther & Tegetmeyer, Braunschweig) in der Nähe des Entladepotentials und fand, daß der lichtelektrische Strom bei gleichbleibender Belichtung einem unteren Grenzwert α zustrebt. Dieser Grenzwert α steht mit der einfallenden Intensität J durch die Formel $\alpha^z = C \cdot J$ im Zusammenhang. Der Exponent z, die Zellkonstante, ist eine Funktion der Wellenlänge und der Spannung, mit abnehmender Spannung nähert sie sich dem Werte eins.

Eichung. Rosenberg wies in seiner Arbeit auf zwei Möglichkeiten zur Erreichung höchster photometrischer Meßgenauigkeit hin. Die erste besteht in der empirischen Darstellung des verstärkten Photostroms als Funktion der Intensität. Mit Hilfe dieser Kurve bestimmt man interpolatorisch Intensitätsverhältnisse analog der Festlegung der Schwärzungskurve photographischer Platten. Die zweite Möglichkeit besteht darin, den photometrischen Apparat nur als Nullinstrument zu benutzen.

---

[1]) H. Rosenberg, Ztschr. f. Phys. 7. S. 18. 1921.

[2]) E. Steinke, Ztschr. f. Phys. 2. S. 215. 1922.

Hier nimmt man die betreffende Intensitätsmessung, die Einstellung auf Gleichheit, nach einer beliebigen photometrisch einwandfreien Abschwächungsmethode vor. Die zweite Methode besitzt gegenüber der ersten erwähnenswerte Vorteile. Sie ermöglicht es, größere Intensitätsverhältnisse ausmessen zu können. Bei der ersten Methode ist die obere Schranke darin gegeben, daß das Produkt aus primärem Photostrom und der Verstärkungszahl gleich dem Anodenstrom bei verdunkelter Zelle wird, während bei der anderen Methode die Grenzen durch die photometrischen Abschwächungsmöglichkeiten gegeben sind. Ferner muß man, falls man mit der ersten Methode arbeitet, die Intensitätskurve nach jeder größeren Pause frisch ermitteln, was eine Komplikation gegenüber der zweiten Methode bedeutet.

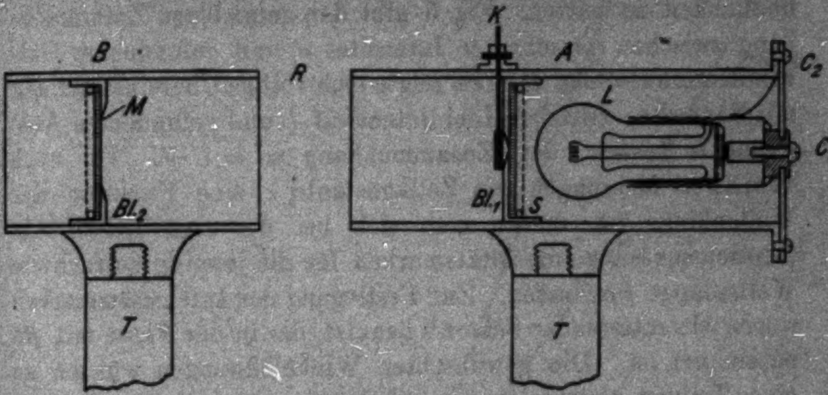


Fig. 4

Da ein Graukeil als Abschwächer nicht gleich erhältlich war, wurde von der ersten Methode Gebrauch gemacht. Um die Abhängigkeit des Brückenstroms von der auf die Zelle fallenden Intensität zu erhalten, diente folgende Anordnung, die an Fig. 4 erläutert sei. Zur Belichtung der Photozelle diente die durch die Blende Bl_2 von 10 mm Durchmesser begrenzte Mattscheibe M. Diese wurde von der in A untergebrachten Lampe L, vor der eine Blende Bl_1 von 1 mm Öffnung angebracht war, beleuchtet. Die Klappe K, die durch eine Feder in ihre Ruhelage, in der sie die Blende Bl bedeckte, zurückging, ermöglichte mittels Seilzugs Lichtzutritt. Die Lampe L brannte mit erheblicher Unterspannung, die mit einem Präzisionsvoltmeter genau kontrolliert wurde. Bei Berührung der beiden Rohre *A* und *B* befanden sich die Blenden in einem Abstand von 50 mm. Der für diese Intensität erhaltene Ausschlag wurde als Einheit genommen, bei Entfernung von *A* konnte aus dem Entfernungsgesetz auf die jeweilige Intensität zurückgeschlossen werden. Die Spannung lag an der Zelle dauernd an. Vor der Messung wurde während der Einbrenndauer der Verstärkerröhre (1 Stunde) die Zelle mit dieser Intensität ermüdet; in 5 Minuten war Konstanz der Empfindlichkeit eingetreten; beim Übergang zur nächst niederen Intensität brauchte man nur 1—2 Minuten auf konstante Empfindlichkeit zu warten. Fig. 5 gibt den gefundenen Zusammenhang zwischen berechneter Intensität J und gefundenem Galvanometerausschlag α. Es zeigte sich völlige Übereinstimmung mit Steinke; zwischen Lichtintensität J und gefundenem Ausschlag α besteht der Zusammenhang $\alpha^z = C \cdot J$. Da nach Steinkes Messungen die Zellkonstante z eine Funktion der Wellenlänge ist, mußte man sich bei der eigentlichen Absorptionsmessung Intensitätsmarken für die jeweilig betrachtete Wellenlänge beschaffen. Zur Festlegung der Intensitätsmarken wurde ein rotierender Sektor[1]) benutzt, der in der Figur mit *RS* bezeichnet ist. Die gewünschten Winkelöffnungen wurden an einer Teilung eingestellt, die auf der einen Scheibe des Sektors angebracht war. Der Motor lief für die Aufnahmen mit gleicher Tourenzahl, die Höhe der letzteren ist gleichgültig. Da die Intensität der benutzten Sektoröffnung proportional ist, verhalten sich verschiedene Intensitäten wie die zugehörigen Sektoröffnungen. Um die optischen Teile, sowie die Glasapparatur vor Erschütterung zu bewahren, war der rotierende Sektor an einem Stativ unabhängig von den anderen Apparaturteilen aufgehängt. Der Zusammenhang zwischen der einfallenden Intensität J und dem gefundenen Galvanometerausschlag α ist der gleiche: log J als Funktion von (log α) ergibt eine Gerade. (Fig. 5.)

3. Methodischer Gang einer Absorptionsmessung

Durch Einstellen der Mikrometerschraube *TK* des Monochromators fiel das Licht der zu untersuchenden Neonlinie in

---

1) A. E. Weber, Ann. d. Phys. **45**. S. 801. 1914.

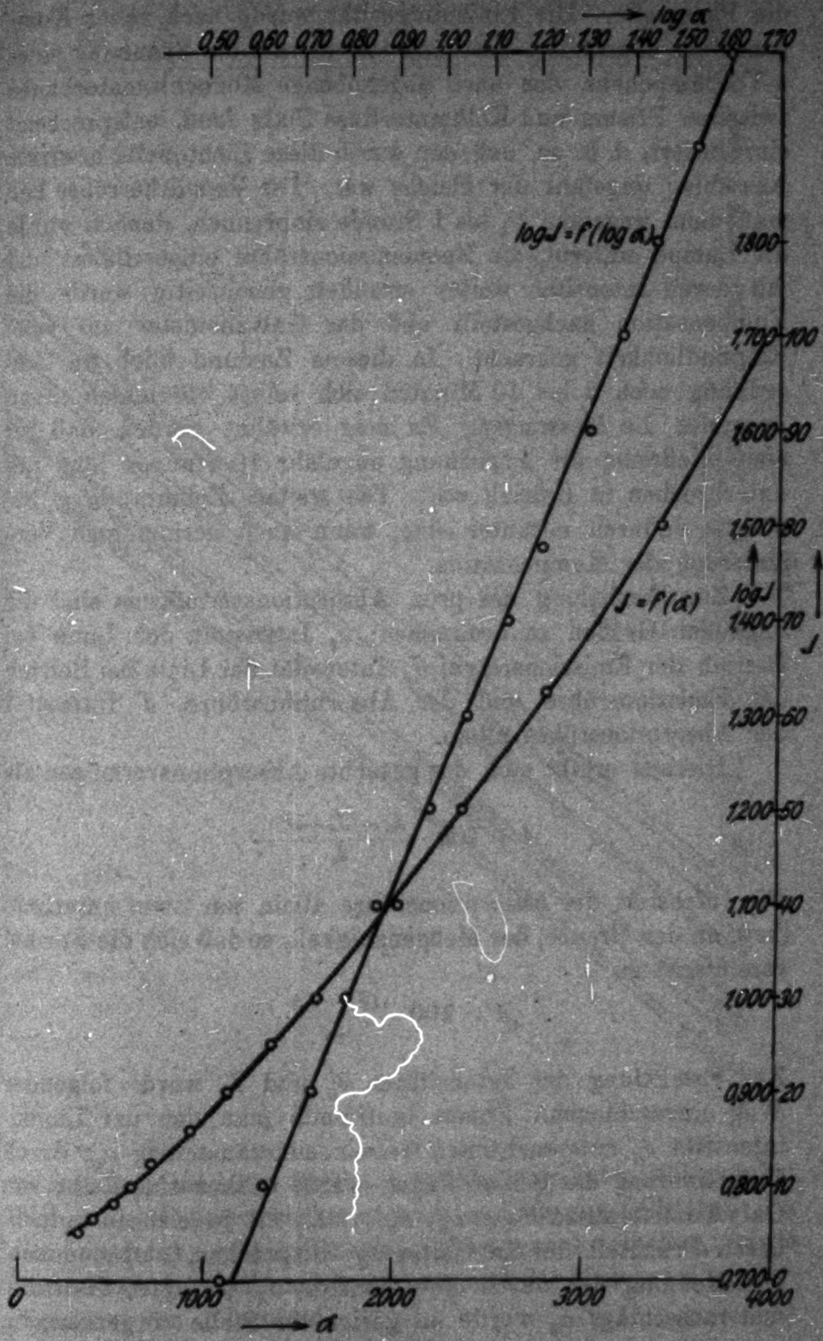

→ log α
0,50
0,60
0,70
0,80
0,90
1,00
1,10
1,20
1,30
1,40
1,50
1,60
1,70
log J = f(log α)
J = f(α)
1,800
1,700 100
1,600 90
1,500 80
log J
1,400 70
J
1,300 60
1,200 50
1,100 40
1,000 30
0,900 20
0,800 10
0,700 0
0
1000
2000
3000
4000
→ α

Fig. 5

die Photozelle. Die Linienintensität wurde nach roher Kompensation angenähert bestimmt und hierauf die Spannung eines 4-Voltlämpchens, das nach abgehobener Monochromatorhaube zwischen Prisma und Kollimatorlinse Platz fand, entsprechend einreguliert, d. h. so, daß der durch diese Lichtquelle bewirkte Ausschlag ungefähr der gleiche war. Die Verstärkerröhre ließ man dann ungefähr $^3/_4$ bis 1 Stunde einbrennen, danach wurde die Lampe entfernt, die Neonemissionsröhre eingeschaltet und mit deren Intensität weiter ermüdet; gleichzeitig wurde die Kompensation nachgestellt und das Galvanometer auf volle Empfindlichkeit gebracht. In diesem Zustand blieb die Anordnung noch 5 bis 10 Minuten sich selbst überlassen, dann begannen die Messungen. Es mag erwähnt werden, daß bei einer Meßreihe die Anordnung ungefähr 10 Stunden lang ununterbrochen in Betrieb war. Die weitere Zellermüdung benötigte dadurch mitunter eine, wenn auch geringfügige Veränderung der Kompensation.

Zur Ermittlung des proz. Absorptionsvermögens sind die folgenden Größen zu bestimmen: J_0 Intensität der Linie bei Betrieb der Emissionsröhre, J_d Intensität der Linie bei Betrieb der Emissionsröhre und der Absorptionsröhre, J' Intensität der Absorptionsröhre allein.

Hieraus ergibt sich das gesuchte Absorptionsvermögen als

$$A = 100 \cdot \frac{J_0 - (J_d - J')}{J_0}.$$

Die Intensität der Absorptionsröhre allein war stets unterhalb (bzw. an der Grenze) der Meßgenauigkeit, so daß sich die Formel vereinfacht zu

$$A = 100 \cdot \frac{(J_0 - J_d)}{J_0}.$$

Zur Ermittlung der Intensitäten J_0 und J_d wurde folgender Weg eingeschlagen. Zuerst bestimmte man den der Linienintensität J_0 entsprechenden Galvanometerausschlag α_0; durch Verkleinerung der Sektoröffnung wurde sodann eine Reihe von Galvanometerausschlägen $\alpha_1, \alpha_2, \ldots \alpha_n$, die jeweils einem meßbaren Bruchteil der Intensität J_0 entsprachen, aufgenommen. Die Messung des durch die Intensität J_d erzeugten Galvanometerausschlags α_d wurde an geeigneter Stelle vorgenommen,

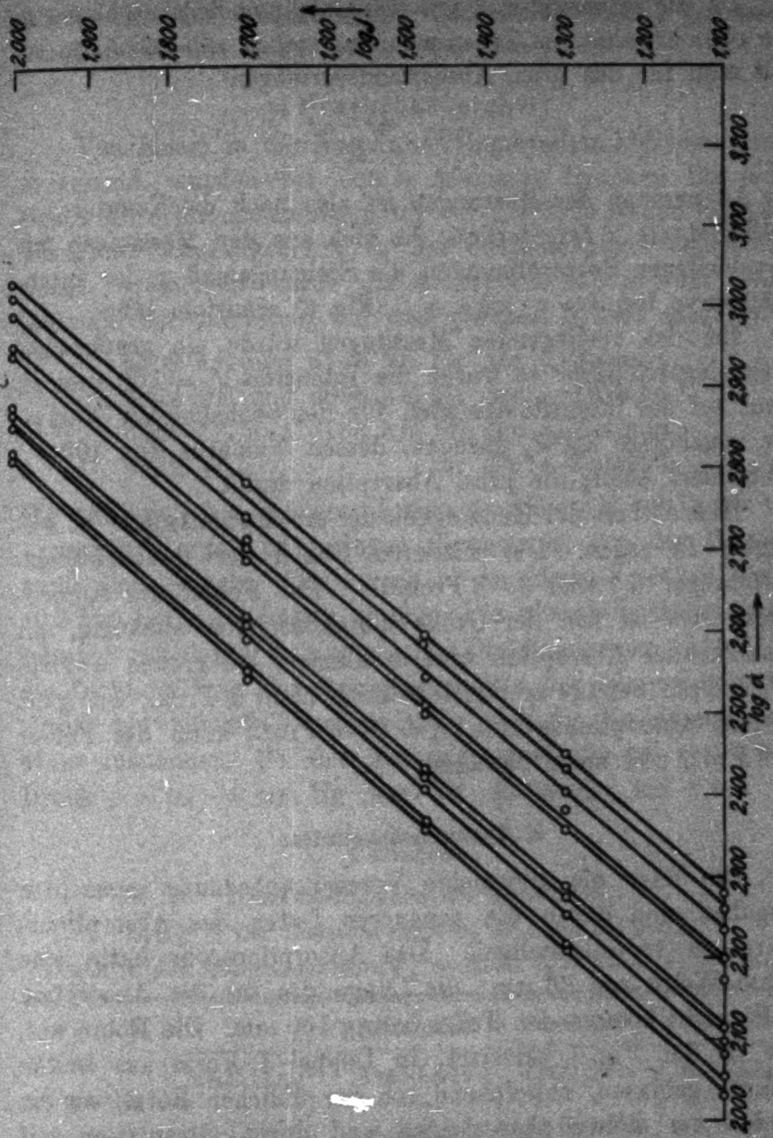


Fig. 6

so daß der Gang von größerer zu kleinerer Intensität gewahrt blieb, also jeweils schwächer werdendes Licht die Zelle traf. Da die Apparatur nicht vollkommen störungsfrei arbeitete, wurde jeder Ausschlag mehrmals gemessen und der Mittelwert zur Bestimmung von A benutzt.

Da die Intensitäten J mit den Galvanometerausschlägen α, wie oben erwähnt, im Zusammenhang stehen $\alpha^z = C \cdot J$, so erhält man für das proz. Absorptionsvermögen

$$A = 100 \cdot \frac{\alpha_0^z - \alpha_d^z}{\alpha_0^z};$$

zur Auswertung der Messungen ist also noch die Kenntnis der Zellkonstante z erforderlich, die sich aus den Messungen mit verschiedenen Sektoröffnungen als Steigungsmaß z der Intensitätskurve $\log J = z \cdot \log \alpha + C$ (Fig. 6) ermitteln läßt.

Bei den vorliegenden Messungen wurde ein graphischer Weg eingeschlagen: es wurde die Intensität $J_0 = 100$ gesetzt, dann auf der Intensitätsgeraden für den beobachteten Wert α_d der zugehörige $\log J_d$ gesucht, dessen Numerus von 100 (J_0) subtrahiert, sofort die proz. Absorption ergibt.

Hinsichtlich der Genauigkeit der Absorptionswerte ist folgendes zu sagen. Die mittleren Fehler der Beobachtungsmittelwerte (α_n) sind 3—5 Promille. Der Fehler des Absorptionswertes ist von der Größe der Absorption abhängig, mit zunehmender Absorption wird er kleiner; bei großen Absorptionswerten beträgt er meistens noch nicht 1 Proz.; bei ganz kleinen Absorptionswerten (A = 2—5 Proz.) kann der Fehler 100 Proz. und mehr betragen.

4. Versuchsergebnisse

Die über die allgemeine Versuchsanordnung gemachten Angaben sind durch die genaueren Daten des Absorptionsrohres zu vervollständigen. Das Absorptionsrohr hatte eine lichte Weite von 36 mm; die Länge des für die Absorption in Betracht kommenden Teiles betrug 160 mm. Die Röhre war, wie in der Fig. 1 skizziert, in Doppel-T-Form aus weiten Rohren geblasen, abweichend von der üblichen Form, wo die Enden der Röhre abgeschliffen und durch Glasplatten mit Siegellackkittung abgeschlossen waren. Die Elektroden bestanden für die Messung der Druckabhängigkeit aus Magnesium; für alle anderen Messungen erwies es sich als notwendig, von Magnesiumelektroden Abstand zu nehmen, wie später noch erwähnt wird. Der Druck im Absorptionsrohr wurde mit einem Mac Leod, das durch ein dauernd in flüssiger Luft gekühltes

U-Rohr mit der Anordnung in Verbindung stand, gemessen. Die Reinheit des Neon betrug 99,5 Proz.

a) Druckabhängigkeit

Von einem in der Apparatur eingestellten höchsten Druck ausgehend, wurden bei immer kleineren Drucken für jeden Druck Absorptionsmessungen für verschiedene Linien gemacht, wobei der Ausgangsdruck in der Emissionsröhre beibehalten wurde. Gemessen wurde die Absorption für je zwei Linien (Auswahl der stärksten), die vom gleichen Niveau ausgehen:

6402 ÅE und 6143 ÅE für den s_5-Zustand,
6074 ÅE und 6096 ÅE für den s_4-Zustand,
6266 ÅE und 6163 ÅE für den s_3-Zustand,
5852 ÅE für den s_2-Zustand.

Die nächste Linie größerer Intensität 6598 ÅE, die auch von s_2 ausgeht, ergab zu geringen Photostrom, um der Messung zugänglich zu sein. Der Druck in der Emissionsröhre betrug 10,2 mm Hg, der Strom (i_E) 6 mA. Die Absorptionsröhre wurde schwach mit 1 mA betrieben. Bei Druckänderung ändert sich die Lichterfüllung des Rohrquerschnitts der Absorptionsröhre etwas; bei höheren Drucken zieht sich die Entladungsbreite etwas zusammen. Bei der Absorptionsmessung bei geringstem Druck $p = 0,16$ mm Hg war die Entladung bei 1 mA in-

Tabelle 1

Druckabhängigkeit der Absorption
Druck in der Emissionsröhre p_E 10,2 mm Hg konst.
Druck in der Absorptionsröhre p_A variabel: $i_E = 6$ mA, $i_A = 1$ mA

p in mm Hg	Absorption in Proz. für			
	6402-Linie	6143-Linie	6266-Linie	6163-Linie
	s_5p_9-Kombin.	s_5p_6-Kombin.	s_3p_5-Kombin.	s_3p_2-Kombin.
10,2	15,1	6,9	2,7	0,8
8,3	14,3	10,4	10,6	5,6
6,1	27,6	17,4	5,7	6,4
4,1	41,4	30,1	12,1	9,5
2,1	59,8	49,1	26,4	25,1
1,3	68,3	63,6	40,5	29,5
0,6	61,2	55,1	37,8	32,7
0,16	24,6	18,0	3,7	3,9

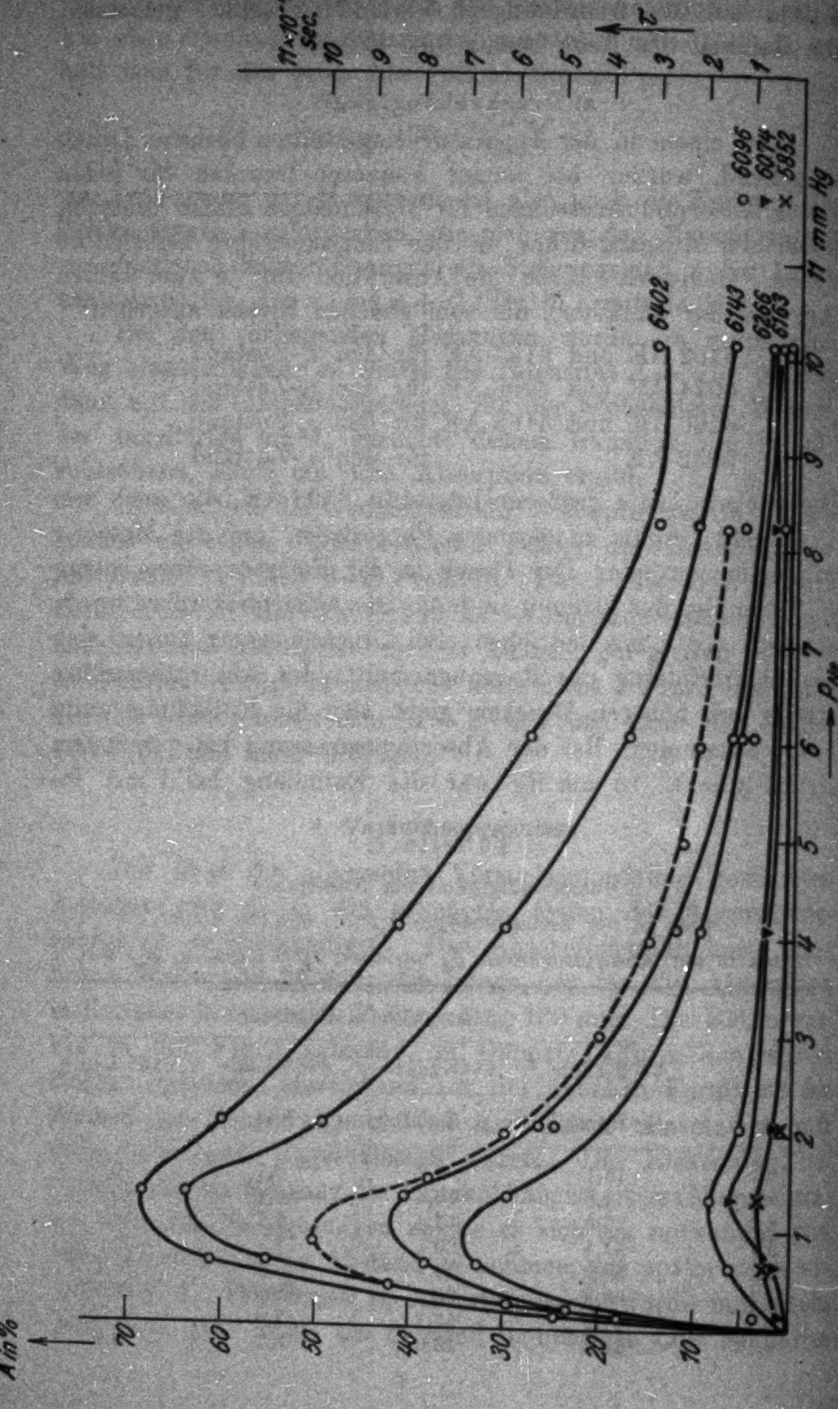

A in %
70
60
50
40
30
20
10
τ
π·10⁻⁴ sec.
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
6402
6143
6266
6163
○ 6096
▼ 6074
× 5852
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11 mm Hg
p_{Ne}

Fig. 7

stabil, die Messung wurde hier mit 1,5 mA ausgeführt. Die wahren Absorptionswerte liegen deshalb etwas tiefer. Die eingestellten Drucke wurden vor und nach den Beobachtungen mehrmals gemessen (Genauigkeit unter 1 Proz.). Die gefundenen Resultate sind in der vorstehenden Tab. 1 zusammengestellt.

In Fig. 7 ist diese Abhängigkeit der Absorption vom Druck graphisch dargestellt: Ordinate = A in Proz., Abszisse = Neondruck in der Absorptionsröhre (Parameter = Wellenlänge). Die Kurven zeigen alle bei 1,2 mm Hg-Druck ein ausgesprochenes Maximum. Die Kurven für 6074, 6096 und 5852 ÅE deuten auf eine schwache Erhöhung der Absorptionswerte in diesem Gebiet hin; doch ist dabei zu beachten, daß der Fehler, der diesen Messungen anhaftet, sehr groß ist. Auf eine genaue Festlegung des Absorptionsmaximums wurde kein Wert gelegt.

Es sei erwähnt, daß diesen Messungen mit Gleichstrom Absorptionsmessungen mit Wechselstrom vorausgingen. Hier wurden Emissions- und Absorptionsröhre mit getrennten Spannungsquellen betrieben bei konstantem Strom in jeder Röhre. Die Druckänderungen erfolgten im Gegensatz zur oben angeführten Messung gleichzeitig in beiden Röhren, der Gasdruck war also in beiden gleich. Die Verhältnisse sind in diesem Fall schwerer zu übersehen, da als weitere Variable die Bedingungen für die Emissionsröhre hinzukommen (Linienbreite). Die Messungen wurden für je eine der auf den 4 s-Termen aufbauenden Spektrallinien, nämlich 6402, 6266, 6096 und 5852 ÅE ausgeführt. Über die gefundenen Resultate gibt die folgende Tabelle Aufschluß.

Tabelle 2

Druck in den *Röhren* in mm Hg	Absorption in Proz. für			
	6402-Linie	6266-Linie	6096-Linie	5852-Linie
	s_5p_9-Kombin.	s_3p_5-Kombin.	s_4p_4-Kombin.	s_2p_1-Kombin.
10,2	40,7	7,5	2,6	3,3
9,1	46,1	11,7	9,7	3,6
7,9	51,8	14,8	9,6	2,3
6,3	61,1	20,4	15,7	7,0
5,0	67,9	32,8	18,1	3,9
4,0	73,4	37,8	23,1	2,1
3,0	80,8	46,9	24,3	8,0
2,0	82,2	55,7	27,6	1,9
1,0	90,7	74,0	29,5	4,0

Für noch geringere Drucke ließen sich für die gleiche Stromstärke in der Absorptionsröhre infolge Instabilität der Entladung keine Messungen durchführen, von Messungen mit andern Betriebsstromstärken wurde abgesehen. Fig. 8 zeigt die graphische Darstellung dieser Abhängigkeit. Für 6402, 6096 und 5852 ÅE ergeben sich im wesentlichen Geraden. Die starke Streuung der Werte für 5852 ÅE ist durch die geringe Absorption bedingt, man wird bei ihr wohl nicht von einer Beeinflussung

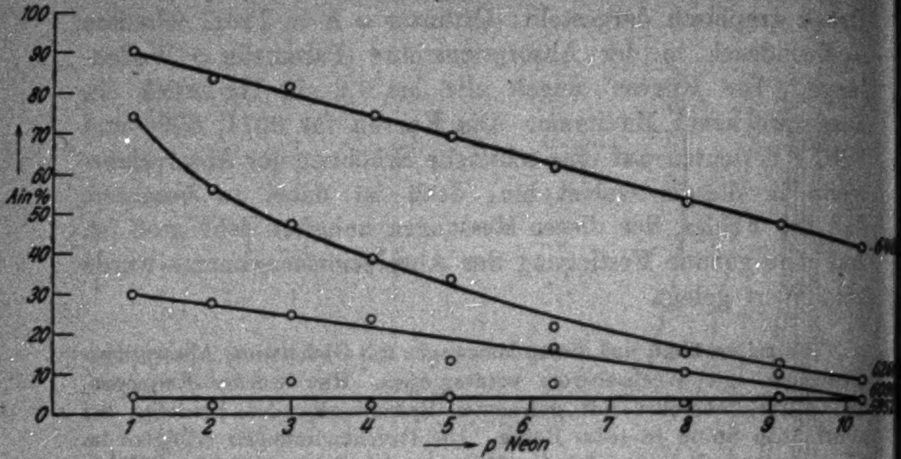


Fig. 8

durch Druckänderung sprechen können. Abweichenden Verlauf von den andern zeigt 6266 ÅE, bei ihr ist die Abnahme des Absorptionsvermögens mit wachsendem Druck wesentlich stärker als bei den andern Linien.

b) Einfluß des Fremdgaszusatzes

1. *Mehratomige Gase*

Bei den Messungen über die Absorptionsänderungen bei Zusatz von mehratomigen Gasen wurde ein bestimmter Neondruck in der Emissions- und Absorptionsröhre eingestellt und die Emissionsröhre von der Apparatur mittels eines Hahnes abgesperrt, um Fremdgaszutritt zu verhindern. Aus den durch zwei Hähne abgesperrten Volumen (bei H_4 und H_5) konnte man dann entsprechende Gasmengen über das MacLeod in die Absorptionsröhre diffundieren lassen. Der Druck des zugesetzten Fremdgases wurde aus der am MacLeod beobachteten Druckänderung bestimmt.

Bei den Messungen zur Orientierung über die Größenordnung der Zusatzgasmengen zeigte sich, daß trotz des schwachen Stroms in der Absorptionsröhre (1 mA) bei bestimmtem Fremdgasdruck die Absorption bei andauernder schwacher Entladung immer größer wurde, d. h. daß das Neon in der Absorptionsröhre, die Magnesiumelektroden enthielt, immer reiner wurde. Es war daher notwendig, diese Elektroden durch Aluminiumelektroden zu ersetzen, die dann einwandfreie Messungen erlaubten. (Nur die Druckabhängigkeit wurde mit Magnesiumelektroden ausgeführt, alle folgenden Messungen mit der umgeänderten Absorptionsröhre.) Da die zugeführten Mengen H_2 oder N_2 nur sehr gering zu sein brauchten, konnte man zur Bestimmung des genauen Fremdgasdrucks das Fremdgas nicht einfach zuströmen lassen und aus der gemessenen Druckänderung im MacLeod den Zusatzdruck bestimmen, da dies zu ungenaue Druckwerte ergab. Die Druckmessungen erfolgten in Ermangelung eines Differentialmanometers wie folgt. Es wurde das Verhältnis des MacLeod-Volumens M (einschließlich Glasleitungen bis zu den Hähnen H_1, H_2, H_4, H_5, H_6) zu dem Apparaturvolumen A (Dreiwegrohr U bis zu einer bestimmten Marke in flüssiger Luft bis zum Ventil der Handpumpe O, Volumen P und Röhre A bis zum Hahn vor U-Rohr hinter E) bestimmt, indem man in $A + M$ einen bestimmten Druck einstellte, H_1 schloß, H_2 öffnete, M leerpumpte, dann H_2 schloß, H_1 öffnete und das Gas sich von M auf $A + M$ ausdehnen ließ und den neuen Druck bestimmte. Es war wünschenswert, daß $M \ll A$ wurde, einerseits wegen der abgepumpten Gasmenge, andererseits, damit das Verhältnis $\frac{A}{A+M}$ möglichst gleich 1 wurde. In diesem Fall ändert sich der in der Apparatur herrschende Neondruck bei wiederholtem Fremdgaszusatz nicht zu stark. Da das Apparaturvolumen diese Bedingungen nicht gut erfüllte, wurde der Kolben P hinzugenommen. Man konnte so sehr kleine, aber viel besser meßbare Gasmengen durch Öffnen von H_4 oder H_5 in M einströmen lassen, und, da die Verhältnisse $\frac{A}{A+M}$ und $\frac{M}{A+M}$ bestimmt wurden, ließen sich die bei Öffnen von H_1 in $M + A$ sich einstellenden Neon- und Fremdgasdrucke bestimmen (Genauigkeit 2 Proz.). Da im vorliegenden Falle das Verhältnis $\frac{A}{A+M}$ nur gleich 0,9 gemacht werden konnte, werden die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Absorptionswerte etwas zu groß sein, denn die Verkleinerung des Neondrucks allein bewirkt eine Erhöhung der Absorption, die der auslöschenden Wirkung des Fremdgaszusatzes entgegenarbeitet. Die Messungen sind für je zwei Linien, die von den metastabilen Termen ausgehen, ausgeführt.

Tabelle 3

Abhängigkeit der Absorption vom Fremdgasdruck. Fremdgas: H_2

Neondruck in der Absorptionsröhre 2,18 mm Hg

Neondruck in der Emissionsröhre 10,8 mm Hg

$i_E = 6$ mA, $i_A = 1$ mA, $\frac{A}{A+M} = 0{,}900$

Druck des H_2 in mm Hg in der *A*-Röhre	Absorption in Proz. für			
	6402-Linie	6266-Linie	6163-Linie	6143-Linie
	s_5p_9-Kombin.	s_3p_5-Kombin.	s_3p_2-Kombin.	s_5p_6 Kombin.
0	61,4	31,4	26,3	48,3
$1{,}4 \cdot 10^{-3}$	46,0	18,5	15,4	33,5
$2{,}7 \cdot 10^{-3}$	17,9	4,5	6,0	12,2
$3{,}7 \cdot 10^{-3}$	14,0	3,7	4,0	11,2
$5{,}2 \cdot 10^{-3}$	10,0	1,8	2,6	8,7

Fremdgas: N_2

Neondruck in der Absorptionsröhre 2,12 mm Hg

Neondruck in der Emissionsröhre 10,8 mm Hg

$i_E = 6$ mA, $i_A = 1$ mA

Druck des N_2 in mm Hg in der *A*-Röhre	Absorption in Proz. für			
	6402-Linie	6266-Linie	6163-Linie	6143-Linie
	s_5p_9-Kombin.	s_3p_5-Kombin.	s_3p_2-Kombin.	s_5p_6-Kombin.
0	70,2	43,4	40,7	60,7
$1{,}5 \cdot 10^{-3}$	63,3	34,4	33,3	51,3
$3{,}0 \cdot 10^{-3}$	63,3	34,1	27,7	49,0
$5{,}3 \cdot 10^{-3}$	58,3	24,1	20,5	45,0
$7{,}8 \cdot 10^{-3}$	27,0	9,8	7,9	21,8

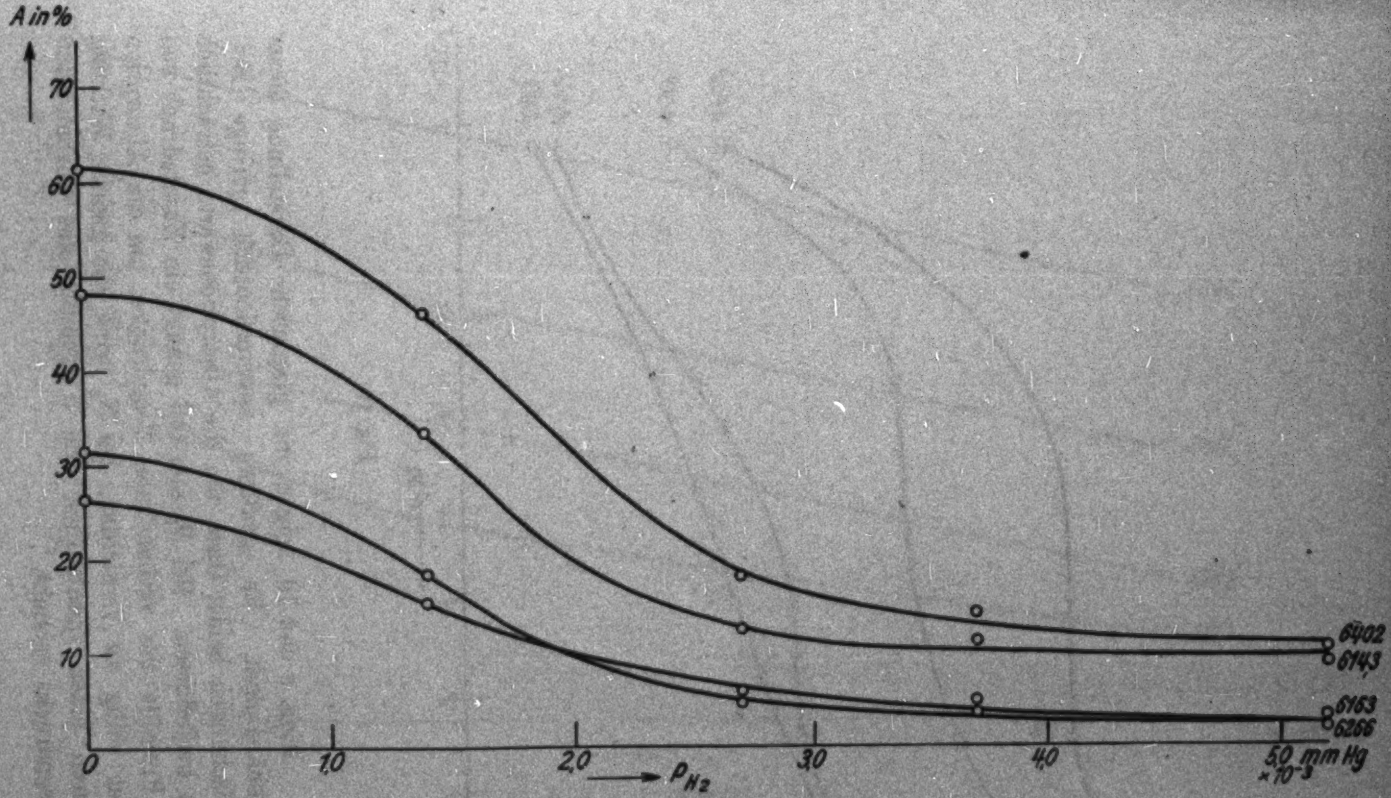

A in %
70
60
50
40
30
20
10
0
1,0
2,0
3,0
4,0
5,0 mm Hg ×10⁻³
p_{H_2}
6402
6143
6163
6266

Fig. 9

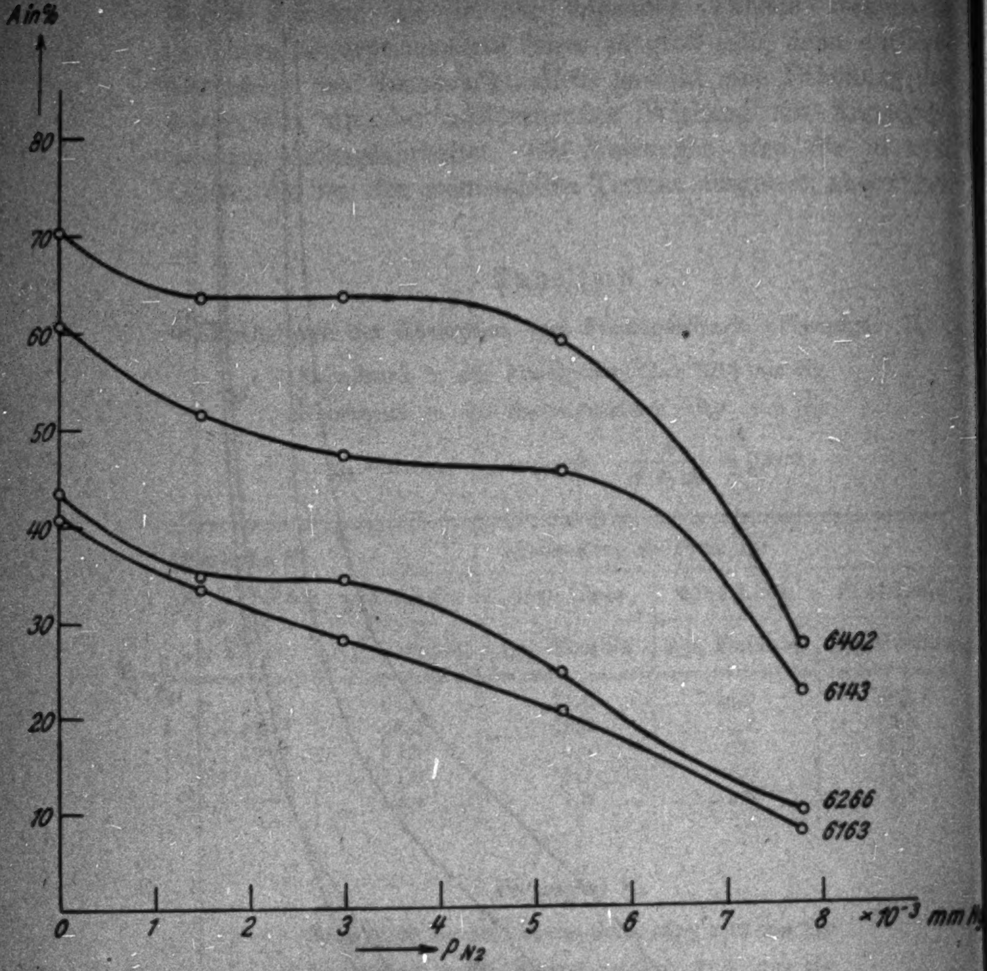


Fig. 10

Figg. 9 und 10 zeigen die graphische Darstellung dieser Abhängigkeit. Es genügen außerordentlich geringe Beimischungen beider Gase, um die Absorptionswerte beträchtlich zu beeinflussen. Bei Wasserstoff genügt ein Zusatzdruck von 2 Promille des vorhandenen Neondrucks, um die Absorption fast völlig zu vernichten, bei N_2 wird die gleiche Wirkung durch einen Zusatzdruck von 5 Promille des vorhandenen Neondrucks erreicht.

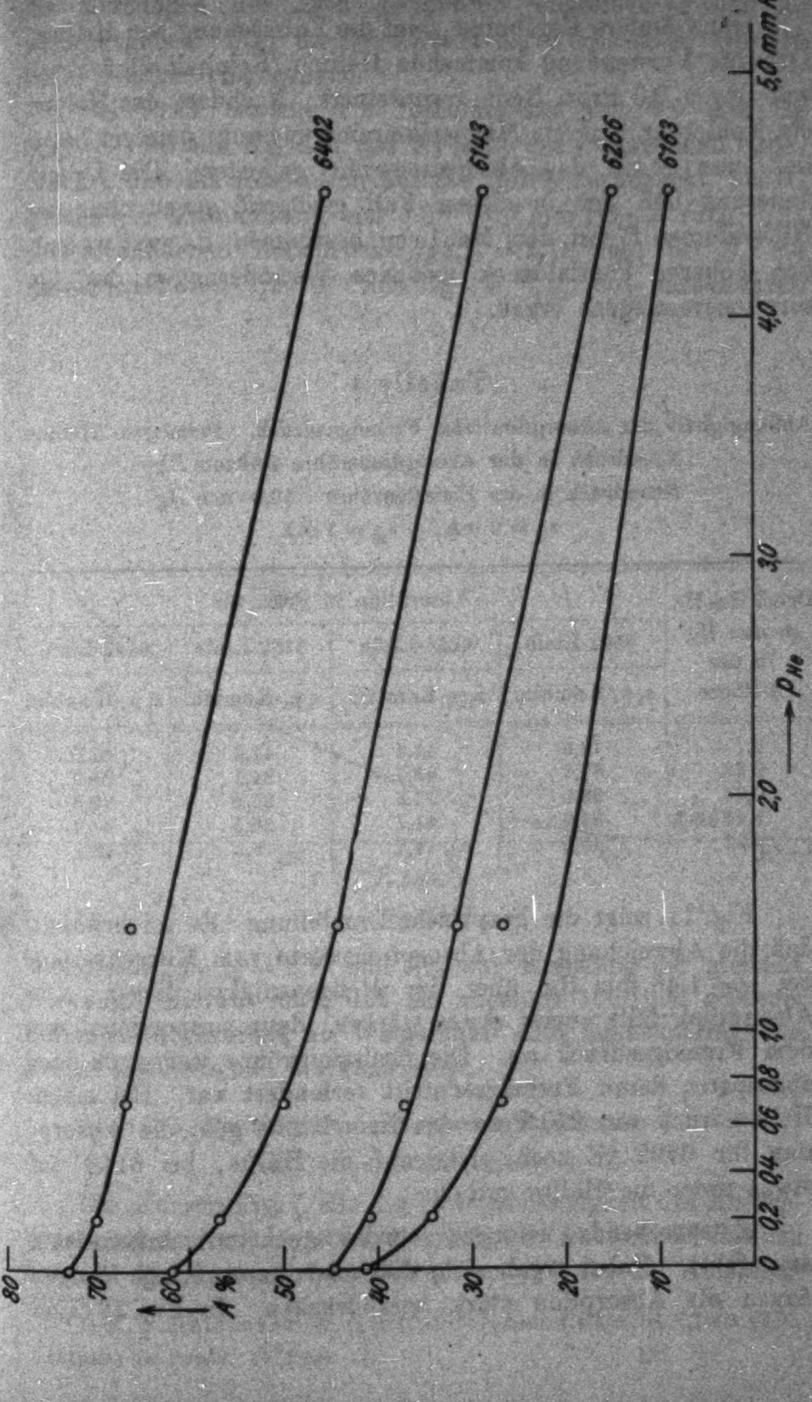

6402
6143
6266
6763
0
0,2
0,4
0,6
0,8
1,0
2,0
3,0
4,0
5,0 mm Hg
→ p_{He}
80
70
60
50
40
30
20
10
← A %

Fig. 11

2. *Helium und Argon*

Ganz andere Ergebnisse zeigt die Zumischung von Helium. Das zur Verwendung kommende Helium (Reinheit 99,5 Proz.) war durch 0,5 Proz. Neon verunreinigt. Nachdem das Helium ein Kohlerohr und ein Magnesiumreinigungsrohr passiert hatte, ließ man es in das Absorptionsrohr gelangen. Die Druckänderung ließ sich in diesem Fall genügend genau ohne das Hilfsvolumen *P* mit dem MacLeod bestimmen, da erst wesentlich höherer Partialdruck meßbare Veränderungen des Absorptionsvermögens ergab.

Tabelle 4

Abhängigkeit der Absorption vom Fremdgasdruck. Fremdgas: Helium
Neondruck in der Absorptionsröhre 1,90 mm Hg
Neondruck in der Emissionröhre 10,3 mm Hg
$i_E = 6$ mA, $i_A = 1$ mA

Druck des He in mm Hg in der *A*-Röhre	Absorption in Proz. für			
	6402-Linie	6266-Linie	6163-Linie	6143-Linie
	$s_5 p_9$-Kombin.	$s_3 p_5$-Kombin.	$s_2 p_2$-Kombin.	$s_5 p_6$-Kombin.
0	72,8	44,4	41,4	62,0
0,22	69,7	40.7	34,1	56,9
0,71	66.5	37,4	26,8	49,8
1,46	65,3	31,4	26,5	44,1
4,52	45,0	14,7	8,5	28,2

Fig. 11 zeigt die graphische Darstellung. Es sei erwähnt, daß die Abweichung der Absorptionswerte vom Kurvenverlauf bei $p = 1,46$ mm Hg über der Meßgenauigkeit liegen. Die Absorption fällt zuerst etwas stärker, dann proportional mit dem Fremdgasdruck ab. Die Emissionsröhre war auch hier abgesperrt, damit Fremdgaszutritt verhindert war. Bei einem Heliumdruck von 240 Proz. des Neondrucks geht die Absorption für 6402 ÅE noch nicht auf die Hälfte, bei 6143 auf etwas unter die Hälfte zurück.

Entsprechende Versuche wurden auch mit Argonzusatz ausgeführt. Dabei ergab sich, daß schon ganz geringe Mengen Argon die Absorption stark herabdrücken. In Fig. 12 sind die Messungen aus zwei getrennten Meßreihen (○ und ×) wiedergegeben. Auf die Diskussion der Verhältnisse wird in Ziffer 5 näher eingegangen.

Bei 6143 bewirkt ein Heliumzusatz von 4,0 mm Hg ($p_{\text{Neon}} = 1{,}90$ mm Hg, d. h. das 2,1 fache des vorhandenen Neondrucks), daß die Absorption auf die Hälfte zurückgeht, bei H_2 genügt ein Zusatzdruck von $1{,}98 \cdot 10^{-3}$ mm Hg (= rund $^1/_{1000}$ des vorhandenen Neondrucks, $p_{\text{Neon}} = 2{,}18$ mm), bei N_2 ein Zusatzdruck von $7{,}2 \cdot 10^{-3}$ mm Hg (= $^3/_{1000}$ des vorhandenen Neondrucks, $p_{\text{Neon}} = 2{,}12$ mm Hg) zur Erzielung der gleichen Wirkung. Hieraus folgt, daß ein ungefähr 1000 mal größerer Heliumzusatzgasdruck als Wasserstoff- oder Stickstoffdruck die gleiche auslöschende Wirkung zeigt.

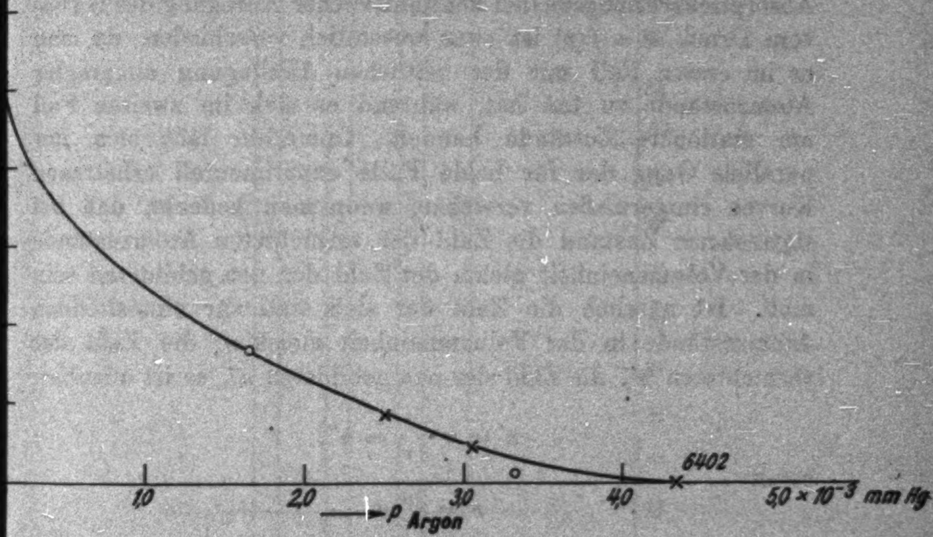


Fig. 12

5. Deutung der gefundenen Ergebnisse

a) Druckabhängigkeit

Die Kurven Fig. 7, die die Druckabhängigkeit des Absorptionsvermögens wiedergeben, zeigen große Ähnlichkeit mit den Kurven, die **Meissner** und **Graffunder**[1]) für die Abhängigkeit der Lebensdauer τ metastabiler Neonatome vom Druck gefunden haben. Die gestrichelte Kurve in Fig. 7 gibt die theoretische Kurve der zitierten Arbeit wieder, die im großen und ganzen den experimentell gefundenen Verlauf richtig wiedergibt. Die theoretische Betrachtung über die Veränderlichkeit der Lebensdauer gründet sich auf Betrachtungen, die außer Stößen noch Diffusion angeregter Atomzustände nach der Wand und ihre Vernichtung daselbst berücksichtigen. Die theoretische Behandlung der beiden Probleme: Abhängigkeit der Lebensdauer vom Druck ($\tau = f(p)$) und Abhängigkeit des Absorptionsvermögens (bei kontinuierlicher Anregung des Gases) vom Druck $A = f(p)$ ist zwar wesentlich verschieden, da man es im ersten Fall mit der zeitlichen Abklingung angeregter Atomzustände zu tun hat, während es sich im zweiten Fall um stationäre Zustände handelt. Immerhin läßt sich der parallele Gang der für beide Fälle experimentell erhaltenen Kurven einigermaßen verstehen, wenn man bedenkt, daß bei stationärem Zustand die Zahl der vernichteten Atomzustände in der Volumeneinheit gleich der Zahl der neu gebildeten sein muß. Ist nämlich die Zahl der sich stationär einstellenden Atomzustände in der Volumeneinheit gleich n, die Zahl der vernichteten n', die Zahl der neu gebildeten n'', so ist offenbar:

---

[1]) K. W. **Meissner** u. W. **Graffunder**, Ann. d. Phys. **84**. S. 1009. 1927.

$$n' = n \cdot \frac{1}{\tau} = n'',$$

somit

$$n = n'' \cdot \tau.$$

Setzt man die Absorption in erster Näherung der Zahl der angeregten Zustände proportional, so ergibt sich:

$$A = k \cdot n'' \cdot \tau,$$

wobei sowohl n'' als auch τ Funktionen des Druckes sind. Bei geringer Druckabhängigkeit der Größe n'' ist der ähnliche Verlauf der Lebensdauerkurve $\tau = f(p)$ und der Absorptionskurve $A = f(p)$ plausibel.

Eine Druckabhängigkeit ähnlicher Art finden auch Kopfermann und Ladenburg[1]) für die anomale Dispersion in an-

---

[1]) H. Kopfermann und R. Ladenburg, Ztschr. f. Phys. 48. S. 26. 1928.

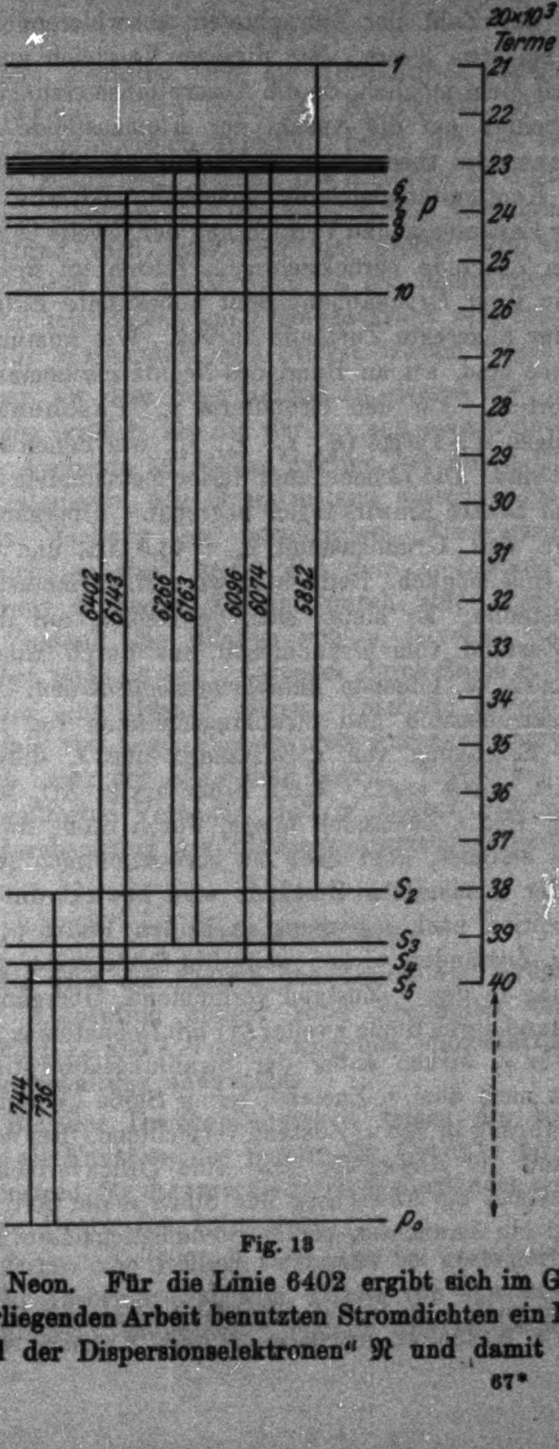

20×10³
Terme
1
6
7
8
9
p
10
S2
S3
S4
S5
p0
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
6402
6143
6266
6163
6096
6074
5852
744
736

Fig. 13

geregtem Neon. Für die Linie 6402 ergibt sich im Gebiet der in der vorliegenden Arbeit benutzten Stromdichten ein Maximum der „Zahl der Dispersionselektronen“ $\mathfrak{N}$ und damit in erster

Näherung der Zahl der betrachteten absorbierenden Atomzustände bei etwa 3 mm. Ein direkter Vergleich unserer Ergebnisse ist nicht möglich, da die Absorptionsmessungen keinen direkten Schluß auf die Anzahl der Atomzustände erlauben.

Eingehendere theoretische Betrachtungen, die von der allgemeinen Kontinuitätsgleichung ausgehen und alle Möglichkeiten der Entstehung und Vernichtung der jeweils betrachteten angeregten Zustände berücksichtigen, führen im wesentlichen auf eine in ihrer Druckabhängigkeit unbekannte Entstehungsfunktion für angeregte Zustände zurück. Wie kompliziert die Verhältnisse sind, sei an Hand des Neontermschemas (Fig. 13) näher erörtert. Auf den Grundterm p_0 (Paschens Nomenklatur) folgen 4 s-Terme (s_5, s_4, s_3, s_2), von denen s_5 und s_3 metastabil sind. Die Lebensdauer dieser metastabilen Zustände wird durch äußere Einwirkungen begrenzt.[1]) Übergänge von s_4 und s_2 in den Grundzustand p_0 (743,8 ÅE. und 736 ÅE., 16,6 Volt) sind möglich. Betrachten wir z. B. die metastabilen s_5- und s_3-Zustände. Es bieten sich, da Hebung auf den metastabilen Zustand vom Grundniveau aus durch Einstrahlung nicht möglich ist, folgende *Entstehungsmöglichkeiten*: Anregung durch Elektronenstoß und Strahlungsemission von p-Niveaus aus. Die Erzeugung von s_3-Zuständen aus s_2 durch Stöße zweiter Art, sowie aus s_4 durch Stöße erster Art, ferner die Erzeugung von s_5-Zuständen aus s_4 durch Stöße zweiter Art wird wohl seltener, aber doch zu berücksichtigen sein. *Vernichtung* der metastabilen Zustände wird bewirkt durch Strahlungsabsorption nach p-Niveaus in beiden Fällen (s_5 und s_3). Bei den s_5-Zuständen wirken weiterhin Stöße erster Art durch Überführung in den s_4-Zustand vernichtend, Übergänge in den Grundzustand durch Stöße zweiter Art mit Neonatomen sind sehr selten. Für s_3 wirken außer der Strahlungsabsorption Stöße erster Art nach dem s_2-Zustand, ferner Stöße zweiter Art mit der Überführung in den s_4-Zustand vernichtend. Bei der Druckabhängigkeit der Absorption wird eine Druckvermehrung bei dem s_5-Zustand ein Anwachsen der Stöße erster Art, bei dem s_3-Zustand ein Anwachsen beider Stoßmöglichkeiten zur Folge haben.

---

1) J. Franck u. P. Jordan, Struktur der Materie 3. S. 232. 1926; H. Geiger u. K. Scheel, Handbuch der Phys. XXIII. S. 740. 1926.

b) Fremdgaszusatz

Anders gestalten sich die Verhältnisse dagegen, sobald als Stoßpartner solche Gase (H_2, N_2) gewählt werden, deren erste Anregungsenergien unterhalb derer, die den metastabilen Zuständen zukommen, liegen. Die Ausbeute an Stößen zweiter Art durch Überführung der angeregten Neonatome in den Grundzustand wird jetzt sehr viel größer sein, und um so mehr, je höher der Zusatzgasdruck ist; demzufolge sinkt die Absorption mit steigendem Fremdgasdruck sehr rasch, wie die Kurven für Wasserstoff- und Stickstoffzusatz zeigen.

Fügen wir dem Neon Helium zu, dessen erste Anregungsspannungen größer als die der s_3- und s_5-Zustände sind, so wird die Ausbeute an Stößen zweiter Art durch Überführung der Neonatome in den Grundzustand verschwinden, die auslöschende Wirkung bei gesteigertem Fremdgasdruck also längst nicht so stark sein. Bei dem s_5-Zustand wird die Überführung in den s_4-Zustand durch Stöße erster Art, bei dem s_3-Zustand die Bildung von s_4-Niveaus durch Stöße zweiter Art und die von s_2-Niveaus durch Stöße erster Art der Absorption eine Grenze setzen. Interesse erweckt hiernach z. B. Zusatz von Argon, dessen erste Anregungsenergien wieder unterhalb derer der s-Zustände liegen. Tatsächlich zeigen die oben angeführten Versuche, daß in diesem Fall wieder eine starke Herabsetzung des Absorptionsvermögens eintritt.

Zusammenfassung

1. Es wird der Einfluß von Druck und Fremdgaszusatz auf die Absorption einiger roter Neonlinien, die von den metastabilen s_3- und s_5-Termen ausgehen, photoelektrisch mittels Verstärkerschaltung untersucht.

2. Bei der Druckabhängigkeit zeigen die Kurven (Absorption als Funktion des Gasdrucks; Druck in der Emissionsröhre konstant) für die verschiedenen Wellenlängen ein Maximum bei einem Druck von 1,2 mm Hg.

3. Zusatz von Helium verringert bei gesteigertem Zusatzdruck die Absorption langsam, Zusatz von Wasserstoff, Stickstoff und Argon wesentlich (ungefähr 1000 mal) stärker.

Vorliegende Arbeit wurde in den Jahren 1926/27 im Physikalischen Institut ausgeführt.

Hrn. Prof. K. W. Meissner, auf dessen Anregung die Arbeit ausgeführt wurde, schulde ich für stete Anteilnahme und wertvollen Rat, Hrn. Geheimrat Prof. R. Wachsmuth für die bereitwillige Überlassung der nötigen Hilfsmittel aufrichtigen Dank.

Frankfurt am Main, Physikal. Institut der Universität, Oktober 1928.

(Eingegangen 25. Oktober 1928)

4. *Ionisierung durch Elektronenstoß;*
von Artur von Hippel

(Jenaer Habilitationsschrift)

(Hierzu Tafel XII und XIII)

Die Methode des Elektronenstoßes als Sondenmethode zur Erforschung der Hüllenstruktur von Atomen und Molekülen hat ihre besonderen Möglichkeiten erschöpft, wenn der Impuls- und Energieaustausch der Partner und die Wahrscheinlichkeit dieses Austausches als Funktion der Geschwindigkeit des Stoßelektrons quantitativ ermittelt ist. Vorerst besitzen wir jedoch, an Stelle dieser umfassenden Vorstellung vom Stoßablauf, nur an zwei Sonderpunkten gesichertere Kenntnisse: Die Anregungsenergie von Quantensprüngen und ihre Zuordnung zu spektroskopischen Termen ist weitgehend festgestellt (1) und die Ausbeute von Anregungsstößen als Funktion der Elektronengeschwindigkeit, die „Anregungsfunktion" solcher Terme, ist in ihrem Verlauf qualitativ bekannt (1, 2). In beiden Fällen genügt es, Elektronenenergien und das Auftreten bzw. die Intensität von Spektrallinien in ihrer Zuordnung zu diesen Energien festzulegen. Hat man jedoch, wie bei den Fragen der Ionisierung oder Impulsübertragung, auch noch den zweiten Stoßpartner messend zu verfolgen, so vervielfachen sich die experimentellen Schwierigkeiten und mit ihnen die Fehlerquellen. So ist es kein Wunder, daß von solchen Prozessen bisher noch kein eindeutig klares experimentelles Bild gewonnen wurde.

Der Zweck der hier vorgelegten Arbeit, die sich im besonderen mit Fragen der *Ionisierung* durch Elektronenstoß befaßt, ist ein vorbereitender: Sie will in einem ersten Abschnitt diskutieren, was man theoretisch erwarten sollte; sie will diesen Voraussagen die bisherigen experimentellen Resultate gegenüber stellen, dann untersuchen, wie weit Fehlerquellen solche Messungen fälschen können. Sie will darauf eine neue experimentelle Methode vorschlagen und die Ergebnisse schildern, die vom Verfasser bisher mit ihr gewonnen wurden. Ein Schlußabschnitt soll kurz eine weitere, für qualitative Versuche geeignete, neue Methode zur Darstellung bringen. — An Hand der in dieser Arbeit gewonnenen Richtlinien wird die Untersuchung zurzeit bis zur Klärung der noch offenen Fragen fortgesetzt.

I. Zur Theorie der Stoßionisation

Eine theoretisch geschlossene Behandlung der Stoßprozesse ist durch die letzten Fortschritte der Quantenmechanik prinzipiell möglich geworden. Das von Born (3) eingeschlagene Verfahren, Stoßvorgänge mittels eines „Gespensterfeldes“ von de Broglie-Schrödinger-Wellen statistisch zu verfolgen, führt in seiner ersten eingehenderen Anwendung auf das Wasserstoffatom durch Elsasser (4) zu streng formulierten Resultaten. Ihre physikalische Auswertung jedoch scheitert bisher, soweit die Stoßionisation in Frage steht, an mathematischen Schwierigkeiten, so daß wir im folgenden gezwungen sind, mittels klassischer Überlegungen und Analogiebetrachtungen eine Näherungsauskunft zu suchen. Die folgenden Ausführungen sind danach nicht als eine theoretische Lösung des Problems zu werten — eine solche kann nur von der Quantenmechanik aus erfolgen — sondern als diskutable Arbeitshypothese, mit deren Hilfe sich die experimentelle Fragestellung präzisiert.

a) Die Modelltheorie

Bedient man sich eines regelrechten Atommodells mit Punktelektronen, Kraftfeldern und den Erhaltungssätzen der klassischen Mechanik, so kommt man mit J. J. Thomson (5) zu folgender einfacher Formulierung des Stoßablaufes: Ein Elektron der Masse m und Ladung e — die relativistische Massenabhängigkeit interessiert für unsere langsamen Elektronen nicht — schießt mit der Geschwindigkeit v_0 in das Coulombsche Feld einer Ladung E der Masse M hinein, die im Anfangszustand ruhen möge. Beide Massen beschreiben entsprechend ihrer elektrostatischen Kraftwirkungen Hyperbelbahnen in bezug auf den Massenmittelpunkt des Systems. Ist p der kürzeste Abstand des Stoßelektrons von der Bahn seines Partners, der „Stoßparameter“, so wird durch den Zusammenstoß auf den bisher ruhenden Körper die Energie Q übertragen:

$$Q = 2 \cdot m \cdot {v_0}^2 \frac{M \cdot m}{(M+m)^2} \frac{1}{1 + \frac{p^2}{\lambda^2}}, \tag{1}$$

wobei λ als Abkürzung dient für:

$$\lambda = \frac{E \cdot e \cdot (M+m)}{{v_0}^2 \cdot M \cdot m}.^{1)} \tag{2}$$

Der Ablenkungswinkel der Teilchen von der Einschußrichtung ist durch p und v_0 festgelegt.

Handelt es sich bei dem Partner des Elektrons um ein Atom, so ist der direkte Energieübertrag auf den Kern seiner großen Masse entsprechend sehr klein im Verhältnis zu dem auf die Atomelektronen. Formel (1) wird anwendbar zur Beschreibung des Zusammenstoßes zwischen einem der letzteren und dem Stoßelektron, falls der Vorgang „ballistisch“ abläuft, d. h. die Stoßdauer T sehr kurz ist gegenüber der Eigenschwingungsdauer τ_n des betroffenen n-ten Atomelektrons. Vorbehaltlich also der Bedingung:

$$T < \tau_n \tag{3}$$

findet nach klassischer Betrachtungsweise Ionisierung statt, falls der Energieübertrag nach (1) die Ionisierungsenergie $W_{i,n}$ des betrachteten Atomelektrons erreicht oder überschreitet:

$$W_{i,n} \leqq Q = \tfrac{1}{2} m \cdot {v_0}^2 \left\{ \frac{1}{1 + \left(\frac{p_n}{e^2} \cdot \frac{1}{2} m {v_0}^2 \right)^2} \right\}. \tag{4}$$

Für das tiefere Verständnis des Stoßvorganges interessiert uns im folgenden, mit welcher Wahrscheinlichkeit der Stoß eines Elektrons, gerichtet gegen den gaskinetischen Querschnitt $a^2 \pi$ eines ruhenden Atoms, zur Ionisation führt. Wir bezeichnen diese Wahrscheinlichkeit als „Ionisierungsfunktion“ $F(v_0)$ des Atoms, durch die Schreibweise ihre funktionale Abhängigkeit von der Stoßgeschwindigkeit v_0 des Elektrons andeutend. Ionisation erfolgt durch Herauswerfen irgendeines oder auch mehrerer der n Atomelektronen, und jedem von ihnen kommt nach (4) ein besonderer Ionisationsquerschnitt ${p_n}^2 \pi$ zu:

$${p_n}^2 \pi = e^4 \pi \left\{ \frac{1}{W_{i,n} \cdot \frac{1}{2} m {v_0}^2} - \frac{1}{(\frac{1}{2} m {v_0}^2)^2} \right\}. \tag{5}$$

---

1) Ableitung vgl. z. B. W. Bothe, Handbuch der Physik 24. Kap. I. S. 3—5, 41 und 63ff.

Das empirisch gemessene $F(v_0)$ stellt dementsprechend noch eine komplizierte Überlagerung der nach (5) zu bildenden Einzel-Ionisierungswahrscheinlichkeiten dar. Wir schränken daher die Ionisationsmöglichkeiten noch durch drei experimentell erfüllbare Voraussetzungen ein:

1. Doppeltreffer auf dasselbe Atom seien ausgeschlossen; damit entfällt der Einfluß, daß die Abtrennung eines Elektrons die Ionisierungsarbeit aller rückbleibenden ändert.

2. Mehrfachionisation eines Atoms durch einen Einzeltreffer sei ebenfalls ausgeschaltet, denn unsere Formeln gelten nur für Zweikörperprobleme.

3. Aus dem Energieverlust des Stoßelektrons sei auf das getroffene Atomelektron rückzuschließen.

Bei Einhalten dieser drei Bedingungen zerlegt sich $F(v_0)$ in die für die Atomhülle charakteristischen Ionisierungsfunktionen der Einzelelektronen, von denen wir für unsere weiteren Betrachtungen die des Valenzelektrons, $F(v_0)_1$, zugrunde legen wollen.

Für die Ionisierungsfunktion des Valenzelektrons folgt aus (5) definitionsgemäß die Formulierung:

$$F(v_0)_1 = \frac{p_1^2\pi}{a^2\pi} = \frac{e^4}{a^2\cdot\frac{1}{2}m\,v_0^2}\left\{\frac{1}{W_{i,1}} - \frac{1}{\frac{1}{2}m\,v_0^2}\right\}, \tag{6}$$

d. h. sie stellt eine Kurve dar, die bei der Primärgeschwindigkeit

$$v_{0\,\max} = 2\sqrt{\frac{W_{i,1}}{m}} \tag{7}$$

— also *bei der doppelten Ionisierungsspannung des Atoms* — ein *Maximum* überschreitet mit einer Stoßausbeute:

$$F(v_0)_{1\,\max} = \frac{e^4}{4\cdot a^2\cdot W_i^2}. \tag{8}$$

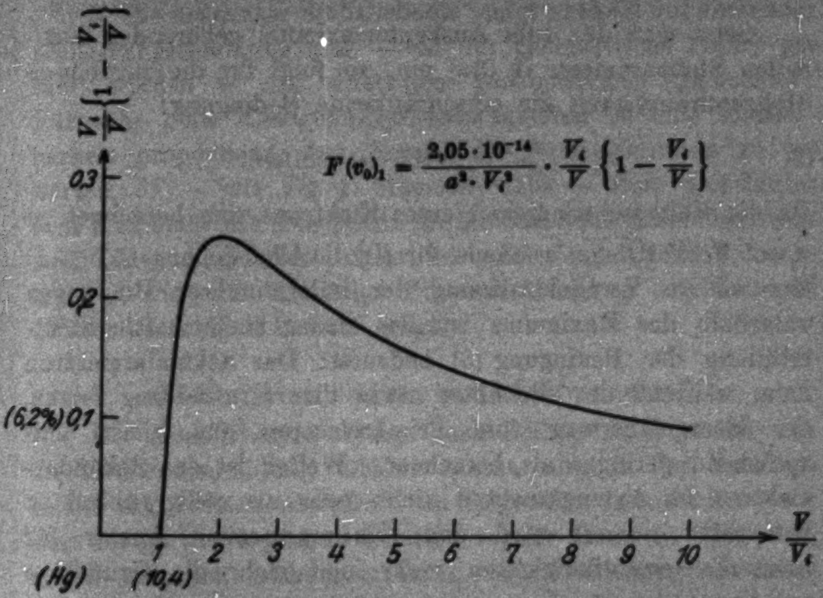
Fig. 1 macht den Kurvenverlauf im einzelnen klar; in ihr ist, um von der Wahl der Atomsorte unabhängig zu sein, das Verhältnis $\frac{\text{Voltgeschwindigkeit } V}{\text{Ionisierungsspannung } V_i}$ als Abszisse aufgetragen, dementsprechend (6) unter Einsetzen der Zahlenwerte in die Form gebracht:

$$F(v_0)_1 = \frac{2{,}05\cdot 10^{-14}}{a^2\cdot V_i^2}\cdot\frac{V_i}{V}\left\{1 - \frac{V_i}{V}\right\} \tag{6a}$$

und $\frac{V_i}{V}\left\{1 - \frac{V_i}{V}\right\}$ als Ordinatenfunktion gewählt worden. Alle Spannungen sind in Volt einzusetzen.

Um an einem Beispiel die wirklichen Größen anzugeben, sind in Klammer für das Hg-Atom die tatsächlichen Zahlenwerte beigefügt, berechnet mit der Ionisierungsspannung V_i von 10,4 Volt und einem Atomradius $a = 1{,}75 \cdot 10^{-8}$ cm. Danach wäre für Hg eine maximale Stoßausbeute von 15,5 Proz. bei 20,8 Volt Elektronen-Stoßgeschwindigkeit zu erwarten.

Gegenüber dieser Aussage erhebt sich sofort das Bedenken, ob dank der einschränkenden Bedingung (3) die Ausbeutekurve bei so niedrigen Voltgeschwindigkeiten noch Gültigkeit beanspruchen kann. Um dies zu entscheiden, präzisieren wir den Begriff „Stoßdauer“ näher, entsprechend der Definition, die **Thomson** (5) und **Bohr** (6) in ihren Theorien der Bremsung elektrischer Partikel benutzen: Stoßdauer ist die Zeit, in welcher das Stoßelektron eine Länge von der Größe des Stoßparameters durcheilt. Zur Ermittlung dieses Zeitelementes ist im vorliegenden Fall allerdings nicht wie dort die Anfangsgeschwindigkeit des Elektrons v_0 zugrunde zu legen, vielmehr wird man, da beim Stoßmaximum die halbe Elektronen-



Die Ionisierungsfunktion eines „freien“ Atomelektrons nach der Modelltheorie

Fig. 1

energie zur Ionisierung verwandt wird und auch noch kinetische Energie auf das Sekundärelektron übertragen werden kann, $\frac{1}{2}v_0$ als vernünftiges Maß ansehen dürfen. Bedingung (3) erhält so die Form:

$$\frac{2p_1}{v_0} < \frac{1}{\nu_1}; \tag{3a}$$

ν_1 bedeutet hier die Umlaufsfrequenz des Valenzelektrons, berechnet aus dem Modell eines harmonischen Oszillators als $\nu_1 = \frac{W_i}{h}$.

Setzt man den zum Ausbeutemaximum gehörenden maximalen Stoßparameter in (3a) ein, so folgt für die zugehörige Stoßgeschwindigkeit die einschränkende Bedingung:

$$v_{0\,\max} > \frac{e^2}{h} = 3{,}5\cdot 10^7 \text{ cm/sec.} \tag{9}$$

Da die Voltgeschwindigkeit eines Elektrons sich berechnet zu $v_0 = 5{,}9\cdot 10^7 \sqrt{V_{\text{Volt}}}$, bestände für Hg die Ungleichung: $5{,}5 > 1$; eine völlige Vernachlässigung der inneratomaren Bindungen unterhalb des Maximums ist also sicher unstatthaft. Nichterfüllung der Bedingung (3) bedeutet: Das Sekundärelektron kann während des Stoßaktes etwas dem Kraftfeldzug folgen, der Energieübertrag vom Primärelektron aus bleibt entsprechend geringer als berechnet. Weiter ist das Sekundärelektron im Anfangszustand nicht mehr als völlig ruhend zu betrachten, damit wird dem Thomsonschen Ansatz für kleinere Geschwindigkeiten mehr und mehr die Grundlage entzogen.

Zusammenfassend liefert die Modelltheorie so folgende Aussagen:

1. Die Ionisierungsfunktion eines Atoms kommt durch Überlagerung der Ionisierungsfunktionen seiner Einzelelektronen zustande; wird sie empirisch unter Einhalten gewisser Bedingungen gemessen, so läßt sie sich in diese Einzelbestandteile zerlegen.

2. Die Ionisierungsfunktion eines bestimmten Atomelektrons stellt nach (6) bzw. Fig. 1 einen Kurvenzug mit einem Maximum dar; dies Ausbeutemaximum liegt in erster Näherung bei der doppelten Ionisierungsspannung des Atomelektrons, seine Höhe läßt sich mit der entsprechenden Näherung berechnen. Für kleine Stoßgeschwindigkeiten werden entsprechend (3) die Grund-

annahmen und damit auch die Folgerungen der Modelltheorie mehr und mehr ungültig. Diese Grundannahmen waren, drastisch ausgedrückt: Die einzelnen Atomelektronen sind im Raume angenagelt zu denken mit einer durch ihre Ionisierungsspannung V_i gegebenen Festigkeit. Das Stoßelektron tritt mit jedem von ihnen in Wechselwirkung, als ob es „frei“ sei, d. h. der Einfluß des Atomrestes kommt nur in der Bindungsfestigkeit V_i zum Ausdruck.

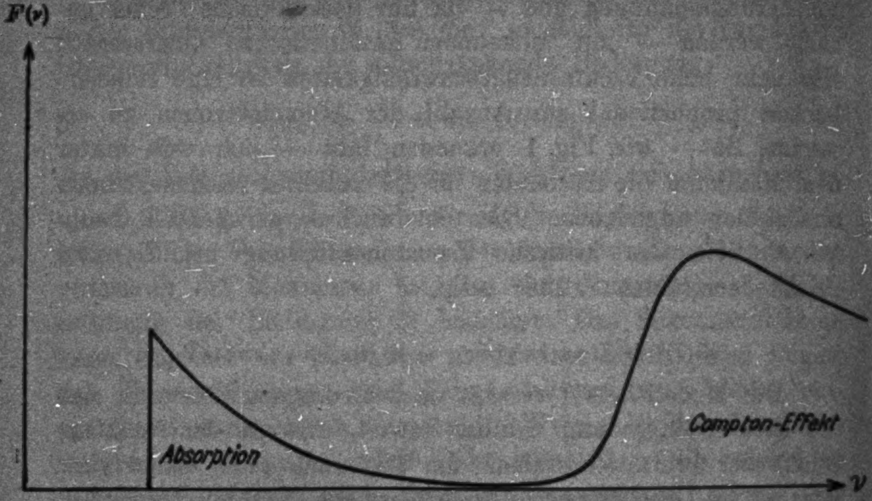
3. Die maximale Stoßausbeute steigt nach (8) mit sinkender Ionisierungsspannung und — da nur gaskinetische Treffer gezählt werden — mit sinkendem gaskinetischen Querschnitt. Für sehr hohe Elektronengeschwindigkeiten ist eine Ionisierbarkeit proportional zur Anzahl der Atomelektronen zu erwarten, da — wie Fig. 1 erkennen läßt — sich weit hinter dem Maximum die Ausbeuten für die einzelnen Atomelektronen aneinander angleichen. Dies ist auch experimentell beobachtet, wie die kritische Zusammenstellung bei Lenard „Kathodenstrahlen S. 148“ zeigt.

b) Lichteinstrahlung und Elektronenstoß

Die Modelltheorie versagt nach Bedingung (3), wenn sich die Elektronenbindung fühlbar macht, also in der Nachbarschaft der Ionisationsstufen. Im folgenden seien daher ganz kurz einige Überlegungen skizziert, welche durch die Verwandtschaft zwischen Lichteinstrahlung und Elektronenstoß nahegelegt werden und durch ihre Aussagen die Modellbetrachtung ergänzen können.

Der Zusammenprall: Stoßelektron—„freies“ Atomelektron in der unter a) gegebenen Behandlungsweise ist vom Lichtquantenstandpunkt aus als *Elektronen-Comptonprozeß* zu bezeichnen. Diese Analogie tritt nicht nur hervor in der mechanischen Diskussion des Comptoneffektes als eines elastischen Stoßvorganges zwischen Lichtquant und Elektron unter Wahrung der Erhaltungssätze [Compton (7) und Debye (8)], sie wird auch von quantenmechanischer Seite aus deutlich, wie kürzlich Elsasser (4) an der Verwandtschaft der von ihm abgeleiteten Störungsmatrix mit der Lichtmatrix aus Wentzels Behandlung des Comptoneffekts (9) erkannte. Für unser Thema liefert diese Parallele keine wesentlich neuen Gesichtspunkte, weil für den Comptoneffekt selbst die Frage nach der Ausbeute an Streuelektronen als Funktion der Primärfrequenz noch nicht voll geklärt ist. Immerhin aber kann man aus dem Gang des Streukoeffizienten (10) und seiner Abhängigkeit von der Elektronenbindung (11, 12) wohl schließen, daß die Gestalt der Ionisierungsfunktion im Prinzip der in Fig. 1 gegebenen Ausbeutekurve des Elektronenstoßfalles entspricht.

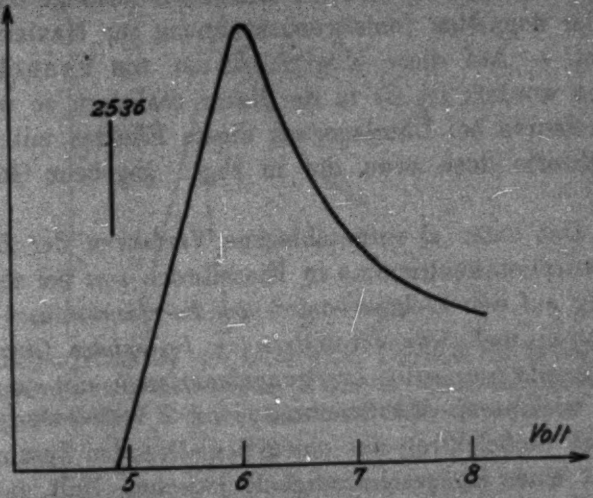
Auf neues Gebiet führt die Ausdehnung der Analogiebetrachtung auf den *Photoeffekt.* Die Photoabsorption wirkt sich im Spektrum durch ein Kontinuum aus, das an der Seriengrenze mit maximaler Intensität einsetzt und nach kurzen Wellen im Röntgengebiet etwa mit λ^3 (13, 14), im optischen Gebiet vielleicht noch steiler (15), abfällt. Die Ionisierungsfunktion durch Lichteinstrahlung $F(\nu) = \frac{\text{absorbierte}}{\text{Atom treffende}}$ Quanten läßt sich daher zusammenfassend etwa durch Fig. 2 veranschaulichen, in der natürlich die relative Höhe der beiden Maxima willkürlich angenommen ist, da experimentelle Unterlagen fehlen. Es fragt sich jetzt, ob wir — entsprechend wie dem Comptonmaximum das von der Modelltheorie vorausgesagte Maximum in Fig. 1 zuzuordnen war — auch für das Absorp-



Die Ionisierungsfunktion für Lichteinstrahlung
(Relativhöhe der Maxima willkürlich angenommen)
Fig 2

tionsmaximum der Lichteinstrahlung ein Analogon im Fall des Elektronenstoßes erwarten sollten.

Lichtabsorption und Elektronenstoß scheinen sich durch zweierlei charakteristisch zu unterscheiden: 1. Das Lichtquant wirkt, wie wir aus der Wellenvorstellung her wissen, praktisch nur auf das Dipolmoment des beteiligten Atoms; das Elektron hingegen verzerrt mit inhomogener, zu außerordentlich hohen Momentanwerten ansteigender Feldstärke den ganzen Atombau und regt entsprechend auch die höheren Atommomente an.



Anregung der Hg-Linie 2536 durch Einstrahlung und durch Stoß

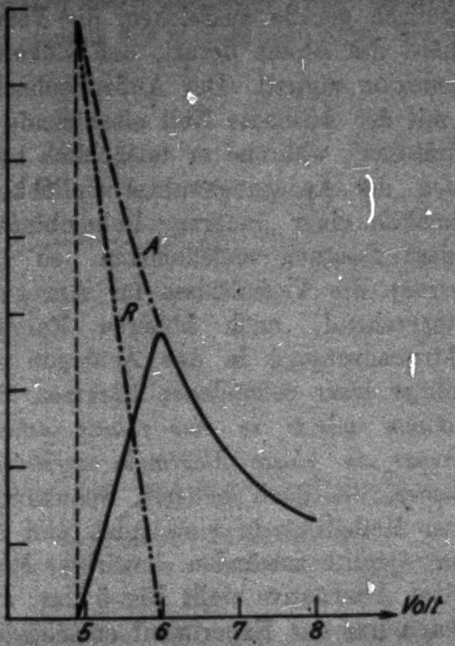
Fig. 3

2. Der Absorptionsakt vernichtet das Lichtquant als solches bis zur etwaigen Reemission, das Elektron hingegen überlebt mit Ladung und Ruhmasse den Zusammenstoß. — Die experimentellen Folgen so unterschiedlichen Verhaltens sind im Fall der Anregung einer Spektrallinie bekannt: Fig. 3 stellt die Lichtabsorption der Hg Interkombinationslinie 2536 schematisch ihrer von Hanle (2) gemessenen Elektronenstoßanregung gegenüber; scharfe Linienabsorption steht gegen eine resonanzartige „Anregungsfunktion“, die mit der Ausbeute Null im kritischen Potential einsetzt.

Die Frage, wie sich diese Unterschiede im Verlauf der Ionisierungsfunktion auswirken werden, läßt sich nur so weit beantworten, daß man die folgenden zwei Möglichkeiten zur experimentellen Entscheidung stellt:

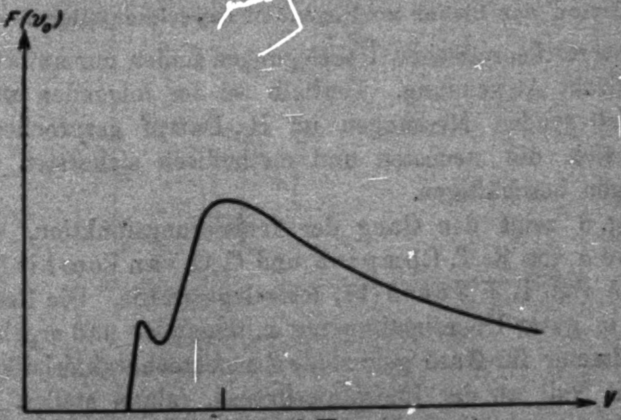
a) Das Kontinuum der Photoabsorption läßt sich aufgebaut denken aus einer unendlich dichten Folge von Absorptionslinien. Jeder dieser Linien ordnet sich entsprechend Fig. 3 eine Anregungsfunktion zu, die Ausbeute durch Stoßionisation erscheint als ihre Integralfunktion. Dann wäre, ganz roh gerechnet, als Analogon zum Absorptionskontinuum des Photoeffektes eine Ionisierungsfunktion zu erwarten, die an der Seriengrenze mit Null einsetzt, allmählich ansteigt und in der Nähe der doppelten Ionisierungsspannung ihr Maximum überschreitet. — Auf diese Möglichkeit ist von **Franck**(1) hingewiesen worden; ist sie in der Natur realisiert, so würde die Ausbeutekurve bei Überlagerung dieses Effektes mit dem der Modelltheorie doch etwa die in Fig. 1 gegebene Gestalt behalten.

b) Das unter a) vorgeschlagene Verfahren der Zerlegung des Absorptionskontinuums in Einzellinien *legt* bei seiner Anwendung auf den Elektronenstoß *den Energieaustausch zwischen Stoßelektron und Sekundärelektron in bestimmten Grenzen fest.* Seien beispielsweise die Anregungsfunktionen mit einer gleich großen wirksamen Abszissenbreite von 2 Volt vorgegeben, so kann das Stoßelektron aus einem ionisierenden Zusammenstoß nur mit einer Endgeschwindigkeit zwischen Null und 2 Volt hervorgehen, das Sekundärelektron bekommt den Rest des Überschusses als kinetische Energie. Will man einer derartigen Festlegung entgehen und den entscheidenden Unterschied in der Analogie darin erblicken, daß ein absorbiertes *Lichtquant seine volle Energie auf das Atomelektron übertragen muß*, das *Stoßelektron hingegen* den die Ionisationsspannung überschießenden Betrag zwischen sich und dem Sekundärelektron *irgendwie teilen kann*, so läßt sich die Parallele zur Lichtabsorption anders ziehen durch folgende Interpretation der Anregungsfunktion: dank seiner verzerrenden Wirkung auf den Atombau stellt das Stoßelektron augenblicksweise dem getroffenen Atom einen die Anregungsspannung überschreitenden Energiebetrag zur Verfügung, der Überschußanteil wird mit Rückgang der Deformation adiabatisch zurückgeliefert. Dadurch verlängert sich für Stöße, die nur zur An-



Die Anregungsfunktion der Linie 2536, aufgefaßt als Differenz von Anregungswahrscheinlichkeit *A* und der Wahrscheinlichkeit einer elastischen Reflexion („inneren" Rekombination) *R*

Fig. 4



Theoretisch möglicher Verlauf der Ionisierungsfunktion beim Elektronenstoß gegen ein bestimmtes Atomelektron

Fig. 5

regung energetisch gerade ausreichen, die Verweilzeit in der Wirkungssphäre des Atoms derart, daß Rekombination, d. h. elastische Reflexion eintritt. Der Außenbeobachter registriert daher eine mit der Ausbeute Null einsetzende resonanzartige „Anregungsfunktion", während er tatsächlich nur die *Differenz* mißt zwischen der Anregungswahrscheinlichkeit *A* und der Wahrscheinlichkeit einer „inneren" Rekombination *R* (Fig. 4).

Wird diese Deutung angenommen, so liegen nur an der Serien*grenze* die Verhältnisse für Anregung und Ionisierung entsprechend, nach höheren Energien zu geht der Stoßelektronenvorgang in das Analogon zum Comptoneffekt am immer loser gebundenen Elektron über. *Dem Absorptionskontinuum würde so eine relativ schnell hinter der Ionisierungsgrenze zu einem Maximum aufsteigende Ausbeutezacke entsprechen,* die nach höheren Spannungen zu in die Kurve unserer Modelltheorie einmündet und ihre durch die Existenz von Quantenzuständen bewirkte Modifikation beschreibt. Diese Alternative stellt Fig. 5 dar; zwischen Fig. 1 und Fig. 5 kann nur das Experiment entscheiden.

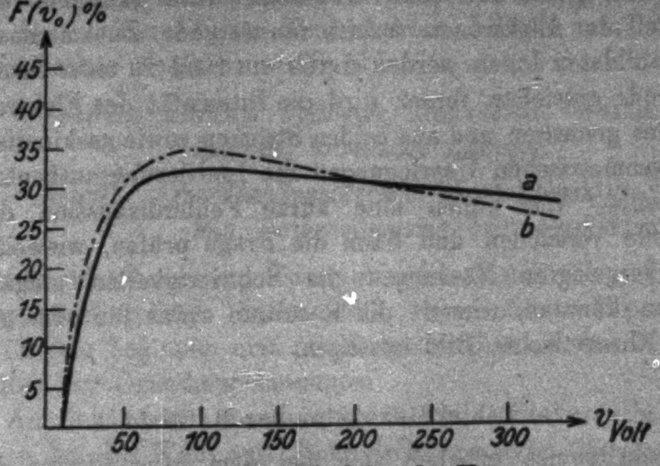
Auf alle Fälle scheint sicher zu sein, daß man *kein direktes Abbild des Absorptionskontinuums der Lichteinstrahlung in der Ionisierungsfunktion des Elektronenstoßes* finden sollte.

II. Dikussion der bisher vorliegenden experimentellen Resultate

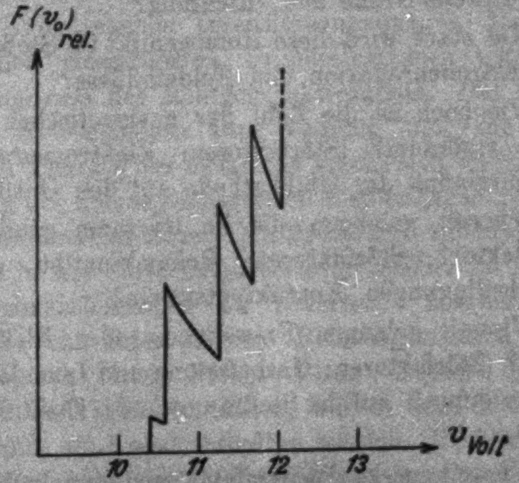
Unsere theoretischen Überlegungen finden nur auf atomare Gase direkt Anwendung. Deshalb sei im folgenden nur von den vorliegenden Messungen im Hg-Dampf gesprochen, mit denen sich die neuesten und methodisch sichersten Untersuchungen beschäftigen.

Fig. 6 zeigt den Gang der Ionisierungsfunktion, wie er in Kurve *a* von K. T. Compton und C. C. van Voorhis (16), in Kurve *b* von T. J. Jones (17) festgelegt wurde. Die Resultate stehen in guter Übereinstimmung miteinander und ergeben die bisher immer für Gase gefundene Ausbeutecharakteristik: Einsatz mit Null an der Ionisationsgrenze, relativ steiler, monotoner Anstieg zu einem Maximum (hier bei 100 bzw. 90 Volt), nach höheren Geschwindigkeiten allmählicher Abfall. Im Gegensatz dazu scheint etwas prinzipiell Neues Fig. 7 zu bringen, welche die relative Ionisierungsausbeute nach

E. O. Lawrence (18) zeigt, gemessen unter besonders sauberen Bedingungen in einem nur 2 Volt sich über die Seriengrenze



Ionisierungsfunktion des Hg
Kurve *a* Compton und van Voorhis, Kurve *b* T. J. Jones
Fig. 6



Ionisierungsfunktion des Hg
Feinstruktur nach Lawrence
Fig. 7

erstreckenden Bereich. In diesem Diagramm zeigt sich eine unerwartete Feinstruktur, vier Ionisierungspotentiale in kurzer Folge und jedes mit einem Maximum der Ausbeute einsetzend.

Allen bisher versuchten Meßanordnungen ist das Grundprinzip gemeinsam: Ein Elektronenstrahl tritt in einen Stoßraum ein, gefüllt mit dem Versuchsgas unter geringem Druck; ein Teil der Elektronen macht ionisierende Zusammenstöße, die gebildeten Ionen werden durch ein Feld zu einer Sammelelektrode getrieben, ferner wird die Intensität des Elektronenstrahles gemessen und aus beiden Strömen sowie gaskinetischen und geometrischen Überlegungen die Ionisierungsausbeute berechnet. — Wir wollen eine kurze Fehlerdiskussion dieser Methode versuchen und dann die Frage prüfen, wieweit bei den vorgelegten Messungen die Schwierigkeiten umgangen werden konnten, wieweit die Resultate etwas für oder gegen unser theoretisches Bild aussagen.

a) Fehlerdiskussion der Methode

Schrittweise erheben sich bei dem geschilderten Meßprinzip folgende Fragen:

1. Wie homogen ist der eintretende Elektronenstrahl nach Geschwindigkeits-Größe und -Richtung?

2. Wie stark wird diese Homogenität im Stoßraum gestört durch Elektronenreflexion und Feldeinflüsse?

3. Wie hoch ist die Zahl der gaskinetischen Zusammenstöße im Stoßraum? (Störfaktoren: Elektronenreflexion und Temperatureinfluß der Glühkathode auf den Gasdruck.)

4. Wieweit gelangen die im Gasraum gebildeten Ionen zum Kollektor? (Störfaktoren: Rekombination, geometrische und Feldbedingungen, Kontaktpotentiale.)

5. Wieweit gelangen Fremdionen oder Elektronen zum Kollektor? (Störfaktoren: Gasbefreiung und Ionenbildung durch Elektronenaufprall auf die Stoßraumwände, Elektronenreflexion und -diffusion.)

6. Wieweit wirkt Photoeffekt am Ionenkollektor? 5 Nur teilweise hängt die Beantwortung dieser Fragen von der speziell gewählten Versuchsanordnung allein ab, zum größeren Teil verlangt sie quantitative Kenntnisse über bestimmte physikalische Phänomene und die Abschätzung ihrer Störwirkung auf den vorliegenden Einzelfall. Uns sollen im folgenden kurz diese allgemeinen Gesichtspunkte beschäftigen.

a) Elektronen-Reflexion und -Sekundäremission an Metallen

Die Beschießung von Metalloberflächen durch Elektronen leitet Vorgänge von an sich außerordentlich komplexer Natur ein. Die beiderseitigen Kontrahenten bringen eine Reihe physikalischer Faktoren ins Spiel:

Elektron: Partikel kleinster Dimension, Wellennatur, Ladung, kinetische Energie;

Metall: Oberflächenschichten, Kristallstruktur, Atombau, Potentialsprung, Leitungselektronen,

in deren überlagerndem Zusammenwirken sich die charakteristischen Einzelzüge leicht völlig verwischen. Experiment und Theorie beginnen erst in allerletzter Zeit mit dem Herausarbeiten der Grunderscheinungen.

Am leichtesten übersichtlich werden die Versuchsbedingungen bei der Wahl von *Einkristallen sauberer Oberfläche* als Zielscheibe und eines langsamen, homogenen Elektronenstrahles als Geschoß. Der Kristall wirkt als Beugungsgitter, es erscheinen die von Davisson und Germer (19) entdeckten de Broglieschen Intensitätsmaxima in der Winkelverteilung der reemittierten Primärelektronen entsprechend dem *Lauediagramm* der Röntgenspektroskopie. Der Potentialsprung vom Kristallinnern zum Vakuum und die auf ihn ansprechende Ladung des Elektrons macht sich dabei in einer Verschiebung der korrespondierenden Wellenlängen geltend (20).

Am *Vielkristall* sauberer Oberfläche sind entsprechend Erscheinungen in Art eines *Debye-Scherrer-Effektes* im Beugungsbild der Primärelektronen zu erwarten. Hierher gehören zweifellos die charakteristischen Richtungsmaxima, wie sie von Farnsworth (21) an Nickel-, Eisen-, Kupfer- und Silberblechen, von Petri (22) an Eisen, Nickel und Molybdenum, von Davis (23) am Kobalt erhalten werden. Mit einer solchen Verteilung der reemittierten Primärelektronen nach Vorzugsrichtungen sind natürlich keine ihr entsprechenden Energieverluste verknüpft; daher findet Farnsworth (21) in der Energieverteilungskurve dieser Sekundärelektronen keine Andeutung charakteristischer Extrema.

Außer diesen Primärelektronen, die Beugung, aber keinen merklichen Geschwindigkeitsverlust erleiden — daß ein solcher doch eintritt, wird eine unten im experimentellen Teil gegebene Messung des Verfassers zeigen —, sind Sekundärelektronen auf Grund von zweierlei Arten von Energieverlusten zu erwarten: a) Das eingeschossene Elektron verliert seine Energie teilweise oder ganz *thermisch* an das Metall, entsprechend kommen lokal hoch erhitzte Punkte der Metalloberfläche genau wie bei der Kathodenzerstäubung (24) zur Glühelektronenemission. b) Das eingeschossene Elektron ionisiert eines der Gitteratome, es tritt Röntgenstrahlung und Photoemission von Elektronen auf. Dieser Prozeß ist von Krefft (25) an der durch Elektronen am Wolfram ausgelösten Kathodenstrahlung beobachtet und von Richardson (26) in seiner Koinzidenz mit den von ihm gemessenen „weichen“ Röntgenstrahlniveaus gesichert und weiter diskutiert worden.

Kommen *Oberflächenschichten* hinzu, so werden die Richtungsmaxima der Elektronenbeugung mehr oder weniger verwischt, weiter wird durch Änderung der Austrittsarbeit bzw. durch Auftreten eines Potentialsprungs in der Oberfläche die „wahre“ Sekundäremission beeinflußt. Für die Thermionenemission ist dieser Fall näher durch Nordheim (27) in einer quantenmechanischen Diskussion des Elektronenreflexionskoeffizienten behandelt worden. Seine Folgerungen sind allerdings nur für Elektronen *thermischer* Geschwindigkeit verbindlich und experimentell prüfbar.

Für unsere Fehlerdiskussion lassen sich *folgende Schlüsse* ziehen: Für niedrige Elektronengeschwindigkeiten (bis etwa 30 Volt) und reine Metalloberflächen haben wir mit Beugungserscheinungen der Primärelektronen zu rechnen, die sich in scharfen Maxima und Minima der reflektierten Elektronengruppe äußern können und Reflexionsausbeuten bis 70 Proz. [am Co gemessener (23) bisheriger Höchstwert] liefern. Zu dieser *„reflektierten“ Primärgruppe* tritt mit steigender Voltgeschwindigkeit der einfallenden Elektronen eine *Sekundärgruppe langsamer „ausgelöster“ Elektronen* (breit über einige Volt verteilt), deren Intensität gegenüber der zurückgehenden ersten Gruppe bald ausschlaggebend hervortritt und für Wo z. B. bei etwa 250 Volt zum Primärstrahl das Verhältnis 1:1 erreicht (25). Steigende Tiefenwirkung der Primärelektronen begrenzt später die Ausbeute. Zwischen diesen beiden Elektronengruppen sind noch Elektronen aller möglichen Geschwindigkeiten eingestreut, teils unter Energieverlust reemittierte Primärelektronen, teils Photoelektronen. Oberflächenschichten auf dem Metall drücken die Bedeutung der Primärgruppe und lassen die Sekundärgruppe normalerweise früher und mit erhöhter Ausbeute einsetzen. — Der Elektronenaufprall auf eine Metallfläche erregt ferner einen, gegenüber der Elektronensekundäremission relativ schwachen (26), *äußeren Photoeffekt*, sowie *Metallzerstäubung*. Schließlich scheint auch die Möglichkeit einer *Emission positiver Ionen*, vor allem bei Vorhandensein von Adsorptionsschichten, nicht ausgeschlossen.

β) *Die Homogenität von Elektronenstrahlen*

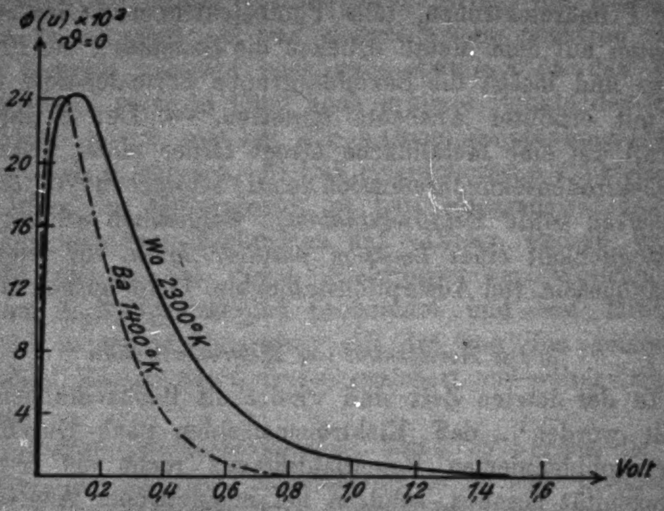
In der letzten Zeit sind wiederholt Beobachtungen mitgeteilt worden[1]), daß Elektronenstrahlen nach Durchlaufen einer wohldefinierten Potentialdifferenz nicht die erwartete Homogenität besaßen, sondern bei magnetischer Analyse ein breites Geschwindigkeitsband aus ungeklärter Ursache aufwiesen. Es sei im folgenden kurz auf die möglichen Gründe solcher Strahlinhomogenität eingegangen, da ihr Auftreten von prinzipieller Bedeutung für die Bewertung von Resultaten ist.

1. Die *thermische Geschwindigkeitsverteilung* der Glühelektronen. Nach den letzten Anschauungen gehorchen die Leitungselektronen im Metallinnern als entartetes Gas der Fermistatistik (28); die Größe der Austrittsarbeit bedingt, daß Glühelektronen nur aus dem Maxwellschen Ende der Geschwindigkeitsverteilungsfunktion stammen können, daher bleibt die Geschwindigkeitsverteilung der austretenden Thermionen — wie auch experimentell bewiesen (29) — klassisch statistisch.

Bei der Verwendung von Elektronenstrahlen liegt normalerweise das lineare Problem vor: Es ist nach Größe und Richtung die thermische Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen anzugeben, die von einer ebenen, senkrecht zur mittleren Strahlrichtung gelagerten, mehr oder weniger punktförmigen Glühkathode entsandt werden. Bezeichnet u die Vorwärtsgeschwindigkeit in der Strahlrichtung, $u/\cos\vartheta$ einen im Winkel ϑ zu ihr geneigten Geschwindigkeitsvektor gleicher

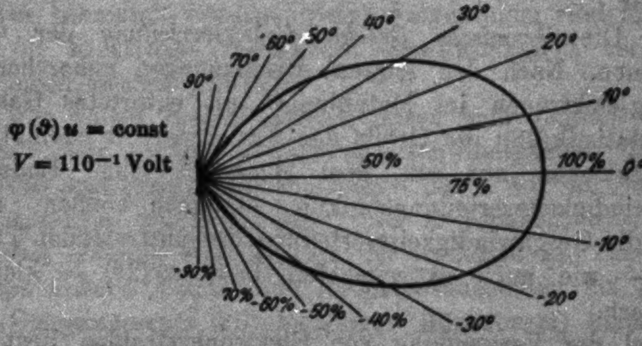
---

[1]) G. F. Brett und R. Whiddington, Nature 117. S. 865. 1926.



Geschwindigkeitsverteilung der von einer ebenen Glühkathode — Ba bei 1400° K und Wo bei 2800° K — senkrecht zur Oberfläche emittierten Elektronen

Fig. 8a



Richtungsverteilung der von einer ebenen Ba-Punktkathode mit einer Vorwärtskomponente von 0,1 Volt emittierten Glühelektronen

Fig. 8b

Vorwärtskomponente, so ist die Geschwindigkeitsverteilung bei voller Ausnutzung der Emission *(Sättigung)* gegeben durch die Verteilungsfunktion:

$$\varphi(u, \vartheta) = \sqrt{\frac{3}{2\pi \cdot \overline{c^2}}}\, u \cdot \cos\vartheta\, e^{-\frac{3u^2}{2\overline{c^2} \cdot \cos^2\vartheta}} . \tag{15}$$

$\left(c^2 = \frac{3kT}{m}\right.$ nach Gleichverteilungssatz$\left.\right)$. Fig. 8a stellt für $\vartheta = 0$ diese Funktion dar, in Kurve 1 für eine Bariumkathode von 1400° K, in Kurve 2 für eine Wolframkathode von 2300° K; Fig. 8b zeigt die Winkelemission für Ba bei einer Vorwärtskomponente von $^1/_{10}$ Volt.

Arbeitet man *im Raumladungsgebiet*, so *ändert sich diese Verteilung* weil nur die schnelleren Elektronen das vorgelagerte Potentialminimum überwinden können. Man hat in Fig. 8a die Ordinatenachse um die Höhe dieser Potentialschwelle in das Kurvenbild hineinzuschieben; da der Elektronenstrahl entsprechend homogener wird, empfiehlt sich das Arbeiten im Raumladungsgebiet, falls die Zugspannung nicht erheblich variiert werden muß.

2. *Der Einfluß von Beschleunigungsnetzen und Blenden.* Die Rückwirkung von Netzen und Blenden auf die skalare Geschwindigkeitsverteilung ist in α) implizite behandelt worden: Man hat Elektronenreflexion und Sekundäremission, sowie Photoeffekt möglichst weitgehend auszuschließen. Dementsprechend wird man zur Strahlbegrenzung nicht, wie früher oft geschehen, enge Führungsrohre wählen, sondern gelochte Diaphragmen, eingesetzt in weite Schutzzylinder. An den Zugnetzen wählt man dünne Gitterdrähte, hat dabei aber zu berücksichtigen, daß bei großer Maschenweite und hoher Feldstärke ein merkbarer Potentialabfall um die Gitterdrähte in geschlossenen Äquipotentialflächen verläuft. Die hindurchschießenden Elektronen erhalten so nicht die volle Potentialdifferenz, es scheint ein *spannungsabhängiges Kontaktpotential* zu wirken.[1])

Jedes Zuggitter, vor allem in der zuletzt erwähnten, geometrischen Anordnung, verschlechtert außerdem die *Richtungshomogenität* des Elektronenstrahles erheblich; jedes überflüssige Beschleunigungsnetz ist daher zu vermeiden. Wo zur

---

1) *Anmerkung bei der Korrektur:* Es sei auf das neue Buch von N. Gemenoff und A. Walther: Die physikalischen Grundlagen der elektrischen Festigkeitslehre (Springer 1928) hingewiesen. In ihm werden die elektrischen Felder der Netze und Diaphragmen graphisch so behandelt, daß sich für den experimentell vorliegenden Einzelfall dieser Spannungsabfall in geschlossenen Äquipotentialflächen bestimmen läßt.

Raumladungszerstreuung und Verringerung des Durchgriffs zwei bis drei Beschleunigungsfelder — wie in den Mehrfachgitterröhren der Radiotechnik — nötig werden, empfehlen sich vielfach Lochblendenanordnungen, etwa in der von Farnsworth (30) angegebenen Form.

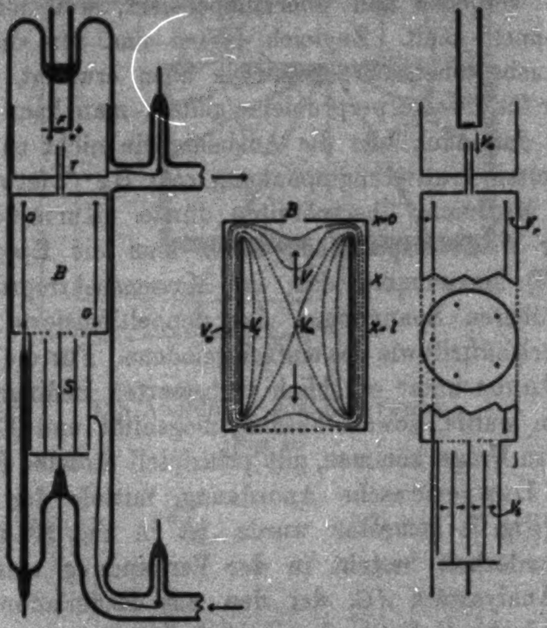
Die bestehende Richtungsstreuung ist bei allen Messungen der Geschwindigkeitsverteilung durch Gegenfelder in Rechnung zu stellen; vielfach ist mit Unrecht aus dem Abfall des Primärstromes bei Steigerung der Gegenspannung auf eine *skalare* Inhomogenität des Elektronenstrahles geschlossen worden.

3. *Die weiteren Ursachen* für Störung der Homogenität bedürfen nur der Aufzählung ohne Diskussion: Das elektrische und magnetische Feld der Glühkathode, das magnetische Erdfeld, Störfelder in der Apparatur, Zusammenstöße mit Gasmolekülen und der im hochionisierten Gase von Langmuir (31) entdeckte und von Franck (32) als Dreierstoß gedeutete Geschwindigkeitsübertragungseffekt kommen fallweise in Frage.

b) Die Bedeutung der bisher vorliegenden experimentellen Resultate

Wir kehren zu den in Figg. 6 und 7 vorgelegten Meßresultaten zurück. In der Compton-van Voorhisschen Anordnung (Fig. 9) wird der Elektronenstrahl vom Glühdraht *F* durch das Führungsrohr *T* beschleunigt, macht seine Zusammenstöße im Stoßraum *B*, dessen Wände sich auf gleichem Potential mit *T* befinden, während der aus 5 Mo-Drähten von 0,5 mm bestehende Ionenkollektor *C* zur Abwehr der Primärelektronen negativer als *F* vorgespannt ist. Die Falle *S* soll den Elektronenstrahl dann absorbieren; der Hg-Dampfdruck wurde zwischen $1-5 \cdot 10^{-3}$ mm eingestellt durch Variieren der Zimmertemperatur und entsprechend keine flüssige Luftfalle verwendet. Die Länge des Stoßraumes entspricht der gaskinetischen freien Weglänge, also ist auf Mehrfachstöße keine Rücksicht zu nehmen; Raumladungseffekten in *B* wird durch geringe Primärstromstärke aus dem Wege gegangen, der Gasdruck im Stoßraum durch Benutzung der Anordnung als Ionisationsmanometer bestimmt.

Gegen die Anordnung ist einzuwenden: Der eintretende Elektronenstrahl muß durch Reflexion im Führungsrohr *T* erheblich über das geometrische Maß aufgespalten sein und für höhere Zugspannungen einen nicht zu vernachlässigenden Anteil an Sekundärelektronen enthalten, ebenso ist die Rückwärtsreflexion aus *S* nicht völlig vermeidbar. Die Zusammenstöße im Stoßraum erfolgen unter sehr verschiedenen Elektronengeschwindigkeiten; durch scharfsinnige Diskussion der gemessenen integralen Ausbeute deduzieren die Verfasser die Ionisierungsfunktion (Kurve 6a). Diese kann wegen der vorliegenden Unsicherheiten in ihren Abszissenangaben nicht mehr



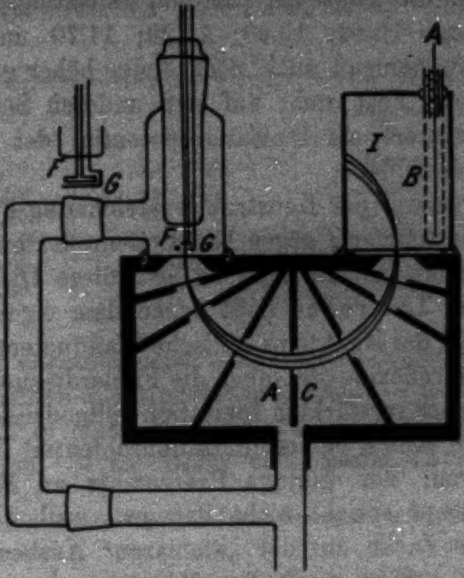
Die Anordnung Compton–van Voorhis
Fig. 9

angeben wollen als über einige Volt erstreckte Geschwindigkeitsmittelwerte. Dementsprechend mußte den Messungen jegliche Feinstruktur entgehen. Unsicherheiten von einigen Prozent sind endlich dadurch möglich, daß in stehendem Hg und ohne flüssige Luft gearbeitet wird; Ni als Wandmaterial ist überhaupt nicht voll zu entgasen und Hg scheint auf Verunreinigungen durch Molekülbildung viel empfindlicher zu reagieren als man früher annahm.

Sieht man Kurve 6a jetzt unter dem Gesichtspunkt an, daß in ihr die in den geschilderten Grenzen unsichere Ionisierungsfunktion des Atoms vorliegt, so scheint sie mit unseren oben entwickelten theoretischen Vorstellungen leicht vereinbar: Die in Fig. 5 vorausgesehene Ausbeutezacke des Valenzelektrons ist, falls sie existiert, der Beobachtung entgangen, das Maximum bei der doppelten Ionisierungsspannung ist von den Verfassern als Knick gemessen, aber — wie sie schreiben — einem Störeffekt zugeschrieben und nicht berücksichtigt worden. Der folgende Abfall ist durch den Anstieg der Ausbeute an Hg^{++} verdeckt und überkompensiert, weil jedes dieser Ionen doppelt zählt. Zugleich lassen uns für diese Ionen unsere Ausbeutebetrachtungen, wie oben erwähnt, im Stich, da sie nur für Zweikörperprobleme gelten; man kann aber voraussehen, daß auch hier die Ausbeute ein nicht zu fern von der doppelten Ionisierungsspannung vom Hg^{++} (etwa 60 Volt) liegendes Maximum überschreiten dürfte. Kurve 6a ist also in keiner Weise unplausibel, wenn man die Resultate von Smith (33) hinzunimmt, daß im Massenspektrographen bei diesen höheren Spannungen das doppeltionisierte Hg-Atom ebenso stark auftritt wie das einfach geladene. Für die Kurve 6b, die von Jones unter erheblich verbesserten Bedingungen aufgenommen wurde, soweit Feldinhomogenität und Elektronenreflexion in Frage kommen, gilt prinzipiell dieselbe Bewertung.

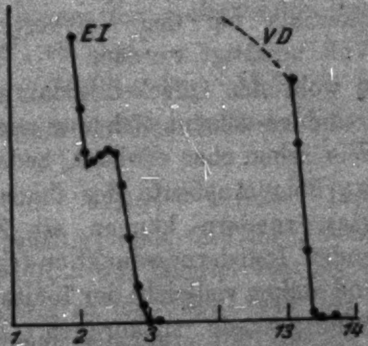
Die Lawrencesche Anordnung, mittels der die Feinstruktur (Fig. 7) gemessen wurde, ist in Fig. 10 abgebildet. Ihre Besonderheit besteht in der Verwendung eines magnetischen Analysators *AC*, der den aus Raumladungsgründen vom Glühdraht *F* durch *G* mit etwa 200 Volt beschleunigten und dann durch ein Gegenfeld am Eingangsschlitz wieder verzögerten Elektronenstrahl um 180° auf einem Kreis von 5 cm Radius umbiegt und stark homogenisiert. Mit recht scharfer oberer Geschwindigkeitsgrenze tritt der Strahl darauf in die Ionisationskammer *I* ein, in der die gebildeten Ionen auf dem von einem Netz *B* umgebenen Drahtkollektor *A* gesammelt werden. Zwischen *I* und *B* liegt ein schwaches, zwischen *B* und *A* ein so starkes Treibfeld, daß keine Elektronen den Auffänger erreichen können.

Die mit dieser Apparatur gewonnenen Resultate haben in Fig. 7 eigentlich schon eine theoretische Auswertung erfahren, indem Lawrence völlige Wesensgleichheit zwischen Ionisierung durch Lichtabsorption und Elektronenstoß annimmt und entsprechend die kritischen Potentiale mit einem



Die Anordnung von Lawrence

Fig. 10



Messungen von Lawrence

Fig. 11

Maximum der Ausbeute einsetzen läßt. Die Lage seiner Meßpunkte selbst — gegeben in Kurve *EI* der Fig. 11 mit der in *VD* gezeichneten Geschwindigkeitsverteilung des Elektronenstrahles1) — verträgt auch eine Deutung in dem Sinne, daß die Ausbeute jeweils mit Null einsetzt und über einige Zehntel Volt zu einem Maximum ansteigt. Zur Diskussion steht also nur die Tatsache, daß fünf Ionisationspotentiale mit den Spannungen 10,40; 10,60; 11,29; 11,70 und 12,06 Volt sicher und anscheinend auch noch einige höher gelegene beobachtet wurden. Fest steht auf der anderen Seite, daß nur der erste Voltwert als Ionisationspotential des Hg spektroskopisch bekannt ist.

Bei Betrachten der Konstruktionszeichnung Fig. 10, in der die Ionisationskammer *I* gegen Elektronenreflexion völlig ungeschützt erscheint, möchte man an sich diese Diskrepanz, wie folgt, erklären: Lawrence mißt neben dem eigentlichen Ionisationspotential des Hg-Atoms kritische Wandpotentiale, Maxima der Elektronenreflexion (vgl. oben die Fehlerdiskussion), die sich natürlich in einer verstärkten Ionisation geltend machen würden. Auch mag ein Knick einem Ionisationspotential des Hg-Moleküls zugehören: der geringe Prozentsatz an Molekülen im Quecksilberdampf spricht nicht dagegen, weil das Maximum sehr wohl als Zacke auf der „atomaren“ Ausbeutekurve aufsitzen könnte. Eine vorläufige Mitteilung von Morris (34) macht aber die Reflexionserklärung anscheinend hinfällig; in ihr wird festgestellt, daß in einer ganz anderen Apparatur die Ionisationspotentiale bei den Voltwerten: 10,4; 10,65; 11,35 und 11,8 Volt bestätigt wurden.

So muß man wohl den Quecksilberdampf selber verantwortlich machen, und es scheint sich nur noch folgender Ausweg zu bieten: Wie schon eben erwähnt, bedeuten die Maxima an sich nicht eine hohe Ausbeute des ihnen entsprechenden Ionisationsproduktes, sondern können als Zacken auf der monoton ansteigenden Ionisierungsfunktion (vgl. Modelltheorie) aufsitzen. Sie sind daher vielleicht der Ionisation metastabiler Atom- und Molekülzustände zuzuordnen. Diese Hypothese

---

1) Fig. 11 gibt Fig. 5 der Lawrenceschen Arbeit wieder. Auf Fig. 6 seiner Abhandlung, in der die Knicke noch schärfer auftreten, läßt sich die Diskussion nicht gründen, weil hier die zwei unteren kritischen Potentiale wegen Inkonstanz der Betriebsbedingungen der Beobachtung überhaupt entgingen. Damit dürfte die Beweiskraft dieser Kurve in Frage gestellt sein.

läßt sich an Hand einer kürzlich erschienenen Arbeit von **Messenger** (40) prüfen, welche die kritischen Potentiale des Hg noch einmal sorgfältig festlegt und die jedem zugeordnete Ausbeute an metastabilen Atomen bestimmt. Es heißt dort:

Tabelle 1

Volt	Typ	Ausbeute
4,70	$1s-2p_3$	Mittel x
4,90	$1s-2p_2$	Klein
5,25	Molekül	Mittel x
5,45	$1s-2p_1$	Groß x
5,75	Molekül	Null
6,00	—	Groß x

usw.

Die vier mit x angezeichneten metastabilen Zustände könnten — durch einen ersten Elektronenstoß gebildet — in einem zweiten Zusammenstoß in einen der beiden Resonanzniveaus des Hg^+-Ions übergehen, deren Höhe sich nach **Carroll** (41) berechnet zu:

	λ	Volt
$1s-2p_1$	1649,85 ÅE.	7,5
$1s-2p_2$	1942,3	6,35

Bilden wir die Differenz der metastabilen Zustände gegen das p_2-Niveau des Hg^+, so folgt:

$$12{,}05;\quad 11{,}50 + D;\quad 11{,}30;\quad 10{,}75$$

als kritischer Voltwert für diese indirekten Ionisationsprozesse; **Lawrence** hatte

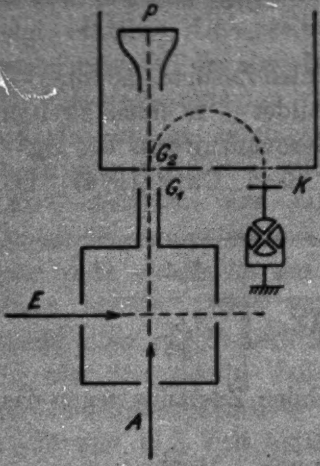
$$12{,}06;\quad 11{,}70;\quad 11{,}29;\quad 10{,}60$$

gemessen. Berücksichtigt man, daß die Dissoziationsarbeit für die Hg-Molekel — (D) — nur Zehntel Volt betragen kann, so ist die Übereinstimmung so eng, daß man bis zum Beweis des Gegenteiles annehmen möchte: *Die von Lawrence beobachteten kritischen Potentiale oberhalb der Ionisierungsspannung der Hg-Atome sind der Ionisierung metastabiler Atom- und Molekülzustände zuzuordnen.*

Die bisher vorliegenden experimentellen Resultate stehen also nicht im Gegensatz zu unseren theoretischen Vorstellungen, aber sie können auch nicht als Stütze, sondern nur als in ihrem Rahmen zwanglos deutbar bezeichnet werden. Eine wirkliche Entscheidung läßt sich nur herbeiführen durch Messungen, die hohes Auflösungsvermögen mit einer quantitativen Ausbeutebestimmung der einzelnen Ionisationsstufen vereinen. In dieser Richtung will der Verfasser im folgenden vorgehen und dafür das Problem mit einem neuen Meßverfahren angreifen.

III. Eine neue experimentelle Methode

Die vom Verfasser gewählte Methode — im Prinzip sehr einfach — ist schematisch in Fig. 12 dargestellt: Ein Atomstrahl *A* wird im feldfreien Raum von einem Elektronenstrahl *E* homogener Geschwindigkeit senkrecht durchsetzt. Die durch Zusammenstoß gebildeten Ionen fliegen im Atomstrahl mit ihrer thermischen Geschwindigkeit, zusätzlich des beim Stoß erhaltenen Impulsanteils, weiter, treten durch die Netze G_1 und G_2 in einen Massenspektrographen ein und werden auf dem Ionenkollektor *K* zur Messung gebracht. Der nichtionisierte Anteil des Atomstrahles wird im Auffänger *P* ausgefroren.



Die neue Anordnung
Fig. 12

Theoretisch vermeidet diese Methode alle früher aufgezählten, den Stoßraum angehenden Fehlerquellen: Kein Treibfeld kann die Homogenität des Elektronenstrahles stören; Elektronenreflexion spielt praktisch keine Rolle, weil bei geeigneter Dimensionierung des Auffängers die Wahrscheinlichkeit, daß ein reflektiertes Elektron die Strahlbahn kreuzt, äußerst klein wird. Demnach ist die gaskinetische Stoßzahl genau angebbar, da die Atomstrahldichte zu berechnen, die Elektronenstrahldichte zu messen ist. Der Ionenkollektor liegt außerhalb jeder Photoeinwirkung und ist vor Streuelektronen durch das Magnetfeld geschützt. Fremdionen werden durch den Massenspektrographen ausgesiebt, das

Strömen des Molekularstrahles bürgt für die Reinheit des Versuchsgases.

Dreierlei Bedenken kann man auf der anderen Seite gegen die Methode geltend machen: 1. Der Metalldampf kann sich beim Überdestillieren in einer anderen Modifikation befinden als im Gleichgewichtszustand. Lichtelektrische Versuche von Lawrence an Kaliumstrahlen (35) weisen darauf hin, daß in diesem Fall das Metall in molekularem Zustand ist. Bei der sehr kleinen Dissoziationsarbeit des Quecksilbermoleküls läßt sich jedoch für Hg-Strahlen kaum ein ähnliches Verhalten erwarten. 2. Dank der Abwesenheit eines Treibfeldes ist die Flugzeit der Ionen bis zum Auffangkollektor stark verlängert und Rekombination könnte merklich werden. 3. Kontaktpotentiale der Stoßraumwände, deren Einfluß schon bei Lawrences Versuchen stark bemerkt wird (18), können den ungestörten Austritt des Ionenstrahles aus dem Stoßraum hindern. — Punkt 2 und 3 sind keine prinzipiellen Einwände gegen die Methode, sondern bedingen nur experimentell zu berücksichtigende Fehlereinflüsse.

Um eine Vorstellung davon zu geben, welche Anforderungen die experimentelle Durchführung der Methode stellt, seien die Verhältnisse kurz für einen Hg-Atomstrahl durchgerechnet:

Gegeben ein Atomstrahlofen mit einem Spalt von 10 mm Länge und $^1/_{10}$ mm Breite. Die freie Weglänge der Hg-Atome werde, um Molekularströmung durch diesen Ofenschlitz f zu erhalten, auf etwa 0,04 mm bemessen, d. h. es werde mit einer Ofentemperatur T von 355°K und dementsprechend mit einem Hg-Dampfdruck p von 0,103 mm gearbeitet. Bedeutet M das Atomgewicht des Quecksilbers, so entströmt dem Ofen sekundlich eine Dampfmenge L (36):

$$L = \frac{5{,}8 \cdot 10^{-2}}{\sqrt{M \cdot T}} \cdot p \cdot f \text{ Mol/sec} = 2{,}25 \cdot 10^{-7} \text{ Mol/sec.}$$

Von dieser gelangt durch den Abbildespalt, der $r = 4$ cm entfernt sein und dem Querschnitt $q = 1 \cdot 0{,}1 \text{ cm}^2$ aufweisen möge, in den Stoßraum der Anteil J:

$$J = \frac{q}{\pi \cdot r^2} L = 4{,}5 \cdot 10^{-10} \text{ Mol/sec} = 2{,}73 \cdot 10^{14} \text{ Mol/sec.}$$

Da die Atome aus dem Ofen mit **Maxwell**scher Geschwindigkeitsverteilung entweichen, haben sie in unserem Beispiel eine mittlere Geschwindigkeit von $2{,}1 \cdot 10^4$ cm/sec; entsprechend befinden sich auf 1 cm Wegstrecke im Stoßraum $1{,}3 \cdot 10^{10}$ Hg-Atome. Sei die Kreuzungsstelle von Atom- und Elektronenstrahl 4 cm hinter dem Abbildespalt gelegen und demnach der Atomstrahl von einer Breite $b' = 2$ mm, so entspricht die Strahldichte hier nur der eines Gases vom Druck

$$p' = 1{,}8 \cdot 10^{-6}\ \mathrm{mm}.$$

Ist im Stoßraum außer dem Atomstrahl noch ein Restgas vom Druck p'' vorhanden, das den ganzen Raum ungeordnet erfüllt und in der Länge $b'' = 2$ cm vom Elektronenstrahl ionisierend durchsetzt wird, so ist das Verhältnis der Molekularstrahlionen zu den in den Massenspektrographen eindiffundierenden Fremdionen gegeben durch

$$\frac{N'}{N''} = \frac{p' b'}{p'' b''} \cdot \frac{4\pi r^2}{q'}.$$

Bei einem Austrittsquerschnitt q' des oberen Spaltes von $1 \cdot 0{,}5\ \mathrm{cm}^2$ würde das bei einer Austrittsspaltentfernung von $r' = 4$ cm bedeuten, daß man für einen Restgasdruck p' von $1 \cdot 10^{-6}$ mm noch mit etwa 1,5 Proz. Störionen zu rechnen hat. Wenn auch der Massenspektrograph Fremdgasionen weitgehend beseitigt, zeigt die Überlegung doch, welch hohe Anforderungen an ein gutes Vakuum bei unserer Methode zu stellen sind. Das hat unter anderem die unangenehme Folge, daß nicht wie in der alten Methode die Raumladung an der Elektronenquelle durch Gasionen neutralisiert werden kann.

In welcher Größenordnung sind nun die Ionenströme zu erwarten? Wir entnehmen aus der ersten Arbeit von **Compton** und **van Voorhis** (16) als mittlere Angabe, daß von einem Elektron im Hg-Dampf bei 1 mm Druck längs eines Weges von 1 cm etwa 10 Ionen geformt werden. In unserem Fall wären danach $3 \cdot 10^5$ Elektronen zur Erzielung eines ionisierenden Treffers zu verschießen; bei 1 Mikroampere Arbeitsstrom, d. h. einem Elektronenfluß von $6{,}3 \cdot 10^{12}$ Elektronen/sec würde ein Ionenstrom von $4{,}8 \cdot 10^{-13}$ Ampere geformt. Dieser Ionenstrom tritt als gerichteter Strahl mit thermischer Geschwindigkeit aus dem Stoßraum aus, eine Steigerung des Elektronenstromes auf Milliampere scheint möglich. Damit könnte unsere Methode sehr wohl, falls die experimentellen Schwierigkeiten zu überwinden sind, zum Studium von Ionenstoßfragen herangezogen werden.

Ein weiterer Punkt von prinzipiellem Interesse ist vielleicht noch mit der Methode experimentell anzugreifen, die Frage nach dem *Impulsübertrag* auf das Atom beim ionisierenden Elektronenstoß. Nach unseren Modellvorstellungen ist zu erwarten, daß für langsame Elektronen der Atomrumpf einen erheblichen Anteil des Impulses übernimmt, für hohe Geschwindigkeiten hingegen sich der nötige Impulsaustauch praktisch nur zwischen Stoßelektron und „freiem" Atomelektron vollzieht. Im Experiment würde das an der über das geometrische Maß hinausgehenden Aufspaltung des Ionenstrahles zu verfolgen sein, die allerdings wegen der Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilung der Atome nicht scharf ist aber einseitig gerichtet und dadurch differentieller Messung zugänglich. Natürlich ist für die Ausbeutemessungen an sich schon die Strahlaufspaltung durch geeignete Dimensionierung des Austrittsspaltes in Rechnung zu stellen.

IV. Erste experimentelle Durchführung der neuen Methode

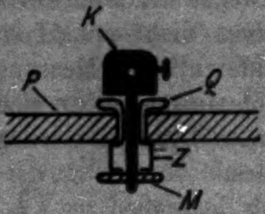
Die unter III. skizzierte Atomstrahlmethode wurde vom Verfasser während seines International-Education-Board-fellowship's im Department of Physics in Berkeley (California) experimentell durchgearbeitet. Wegen der Kürze der zur Verfügung stehenden Zeit mußte auf die Verwendung eines Massenspektrographen verzichtet und die Zielsetzung verengt werden. *Die Arbeit wurde daher angesetzt in der Richtung, die experimentelle Brauchbarkeit der Methode überhaupt darzutun und im besonderen zu untersuchen, ob ein Maximum der Ausbeute in der Nähe der doppelten Ionisierungsspannung tatsächlich vorhanden ist.* Dies Programm wurde durchgeführt; im folgenden ist zuerst eine Einzelbeschreibung der wesentlichen Konstruktionsteile, dann eine Schilderung des allgemeinen Aufbaues, der Meßmethode und der Meßresultate gegeben.

1. Die wesentlichen Konstruktionsteile

a) *Der Atomstrahlofen*

Für die Ofenkonstruktion war die Absicht maßgebend, mit einem einzigen Typ, wenn möglich, den gesamten Temperaturbereich zu beherrschen, der für die Erzeugung von Atomstrahlen verschiedenster Metalle in Frage kommt. Ferner mußte leichte Auswechselbarkeit der Tiegel und eine Zwangsjustierung des Ofenspaltes gegen den Abbildungsspalt gewährleistet sein. Dementsprechend baute sich der Ofen folgendermaßen auf (Fig. 13, Taf. XII):

Der eigentliche Ofenkörper *a* bestand aus einem zylindrischen Block V 2a-Stahl von 37 mm Durchmesser und 15 mm Höhe, zentral in Achsrichtung durchbohrt mit einem Loch von 12 mm lichter Weite. In die Umfangmitte war von außen eine Nut gedreht von 9 mm Breite und bis auf 1 mm Wandstärke an die Innenbohrung herangeführt; der Stahlkörper erhielt dadurch das Aussehen einer Garnrolle. In den mittleren Nutumfang wurden symmetrisch sechs gerauhte Quarzstäbchen von je 2 mm Durchmesser, durch Gegenschrauben fixiert, eingesetzt, um sie herum — den Stahlkörper doppelt umlaufend — eine Wolframspirale geschlungen und mit ihren Enden an zwei isolierten Durchführungen befestigt. Die Form solcher Durchführungen, die auch an anderen Konstruktionsteilen vielfach verwendet wurden, zeigt vorstehende Skizze (Fig. 14): Die Kontaktschraube *K* ist von der Metallplatte *P* durch ein isolierendes Quarzhütchen *Q* getrennt, das als Röhrchen mit oben übergreifender Auflagefläche geschliffen wurde. Unter *P* sitzt ein weiteres, flachgeschliffenes Quarzröhrchen *Z*, durch das der Schraubbolzen von *K* aus hindurchgreift; die Gegenmutter *M* klemmt alle Teile gegeneinander fest. Solche Durchführungen haben sich sehr gut bewährt und wurden bis herab zu etwa 1 mm Höhe bei 1 mm Durchmesser hergestellt. Für Orte, die keiner besonderen Erwärmung ausgesetzt waren, genügten vielfach auch Glasröhrchen mit Glimmergegenlager zur Isolation.

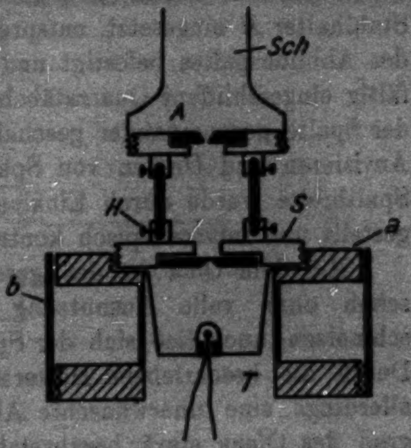


Isolierte Durchführung
Fig. 14

Die Ofendurchführungen wie auch der Stahlkörper selbst waren mit je einem Halterstift verschraubt und so aufsetzbar auf entsprechende Einschmelzdrähte der Glasapparatur. Die Wolframspirale war derart dimensioniert, daß der Ofen bei

110 Volt Klemmenspannung 450 Watt Heizleistung aufnahm. Um die Wärmeabstrahlung nach außen auf das der Ofentemperatur entsprechende Maß herabzudrücken, schraubte sich über die Nut ein Deckring *b*, der nur zwei schmale Schlitze zur Beobachtung und Entgasung offen ließ.

In der oberen Ofenplatte war der Stahl konzentrisch zur Mittelbohrung auf 22 mm im Durchmesser 2 mm tief ausgedreht und in den schmalen Seitenrand Innengewinde geschnitten (vgl. Schnittzeichnung Fig. 15). So war das vertiefte Widerlager geschaffen für den Schmelztiegel *T* und das Schraubgewinde für den Spaltdeckel *S*, der den Tiegelrand zur Erzielung eines guten Wärmekontaktes gegen den Ofenkörper preßte und dem Metalldampf nur den Austritt durch den Ofenspalt freigab. Der Tiegel hing, etwas konisch gedreht, im übrigen frei im Ofenkörper; dadurch blieb seine Bodenfläche etwas kühler als der Spaltdeckel und Kondensation des Metalldampfes am Ofenschlitz wurde vermieden. In der Innenseite des Tiegelbodens blieb beim Ausdrehen ein Mittelzapfen stehen, der von außen her eine Bohrung mit Innengewinde aufnahm zur Einführung des Thermoelementes. Beim Versuch umschloß so der Metallinhalt des Tiegels den Zapfen mit Thermoelement völlig und sicherte eine zuverlässige Messung der maßgebenden Ofentemperatur. Die freien Enden des Thermoelementes waren in zwei aus dem gleichen Materialstück geschnittene Kupferschliffe *C* (vgl. Fig. 13) geklemmt, die in zwei Gegenschliffe der Glasapparatur gepaßt und in Eiswasser gesetzt wurden. Dadurch ließ sich ein Durchschmelzen der Drähte umgehen und leichte Auswechselbarkeit gewährleisten.



Schnitt durch den Atomstrahlofen

Fig. 15

Die Spaltordnung ist aus Figg. 13 und 15 ersichtlich. Der Spaltdeckel *S* war, der lichten Weite der Ofenbohrung folgend, 1,5 mm tief ausgedreht; in diese Vertiefung wurden zwei Spaltbacken — durch je zwei Schrauben geklemmt und justiert — versenkt eingesetzt. In den Deckel selbst war ein Schlitz von $3 \cdot 10$ mm gesägt, den die Spaltbacken mit sorgfältig plangeschliffenen Auflageflächen bis auf die gewünschte Breite sicher abschlossen. Mit dem Ofendeckel wurde starr und wärmeisolierend der abbildende Spalt *A* verbunden. Dazu waren 5,5 mm rechts und links von der Spaltmitte kleine Stahlhalter *H* eingesetzt, entsprechende Halter an der Fassung des Abbildespaltes befestigt und beide Teile durch zwei sorgfältig eingeschliffene Quarzstäbchen verbunden. Die Justierung der Spalte gegeneinander geschah dann einfach durch optisches Anvisieren und Drehen von Spalt *A* in seiner Fassung. Die Spaltbreite wurde durch Einklemmen von Normalblechen eingestellt und mikroskopisch kontrolliert.

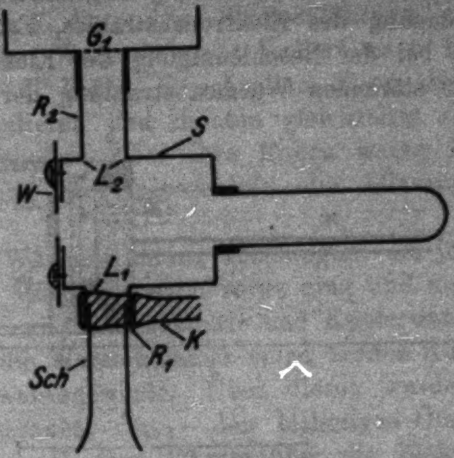
Mit dem Ofen in der geschilderten Form wurde leicht schon ohne volle Ausnutzung der Heizleistung Silber geschmolzen, auch ließ sich der Spalt frei von Kondensat halten. Durch die beschriebene Halteranordnung erfährt der Deckel allerdings eine unerwünschte Abkühlung, die den Wirkungsgrad des Ofens stark herabsetzt und bei Neukonstruktion zu vermeiden wäre.

b) *Der Stoßraum*

Vom Stoßraum, in dem sich Atom- und Elektronenstrahl kreuzen, war in erster Linie zu verlangen, daß er dem Metalldampf nur auf dem geometrisch erlaubten Wege den Zutritt gewährte und alle ihn treffenden Metallatome kondensierte. Weiter mußte er in elektrischer Hinsicht möglichst frei sein von Kontaktpotentialen, den Einfluß der Elektronenreflexion auf ein unschädliches Maß herabdrücken und eine sichere Messung des primären Elektronenstromes gewährleisten. Die endgültige Konstruktion sah daher folgendermaßen aus (Fig. 16):

Ein zylindrisches Kupferrohr *S* von 2,9 cm lichter Weite und 3,5 cm Länge, an beiden Enden durch fest verschraubte und verklemmte Kupferplatten geschlossen, bildete den eigentlichen Stoßraum. Für Ein- und Austritt des Atomstrahles waren, 1 cm von der einen Endfläche entfernt und mit 1 cm lichter Weite, zwei Löcher L_1 und L_2 genau einander gegenüberliegend gebohrt und außen um L_1 ein elliptisches, um

L_2 ein rundes Kupferrohr aufgesetzt. In das elliptische Rohr R_1 paßte sich federnd der Kupferschornstein *Sch* ein (vgl. auch Fig. 13), in dem der Atomstrahl vom Abbildungsspalt zum Stoßraum geführt wurde. Außen preßte sich um R_1 eine Kupferklammer *K*, die ähnlich wie bei den Anordnungen der Sternschen Schule(37) von einem Dewargefäß aus die Temperatur der flüssigen Luft auf den ganzen Metallkörper übertrug und so für Beseitigung allen vagabundierenden Metalldampfes sorgte. Auf das runde Rohr R_2 von 2,5 cm Länge war ein Kupferkörper aufgefügt, der ein den Stoßraum nach oben abschließendes Drahtgitter G_1 trug.



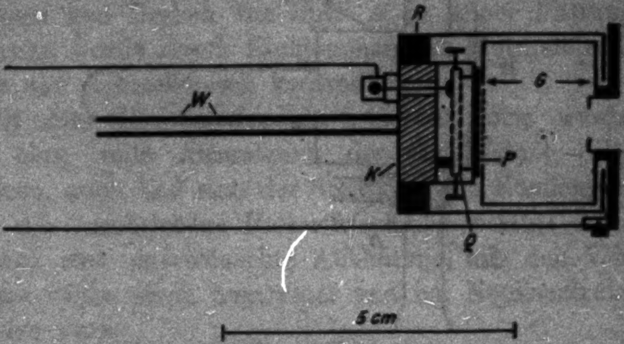
Der Stoßraum
Fig. 16

Die der Atomstrahlbahn nahegelegene Zylinderendfläche besaß eine Zentralbohrung von 9 mm Durchmesser; vor ihr nach außen fing eine isoliert verschraubte Kupferschutzscheibe *W* von 38 mm Durchmesser alle Streuelektronen ab, den Eingang mit einer 7 mm Öffnung schützend. Um jede elektrische Beeinflussung des primären Elektronenstrahles zu vermeiden, wurden die Halteschrauben der Schutzscheibe durch übergeschraubte Kupferhütchen abgedeckt. Die bisher beschriebenen Teile sind gut in Fig. 17, Taf. XII zu sehen, die den Atomstrahlofen betriebsfertig mit aufgestecktem Stoßraum zeigt.

Die rückwärtige Zylinderendfläche besaß eine Zentralbohrung von 12 mm lichter Weite, in die ein Kupferansatz von 5 cm Länge, hinten rund geschlossen, einzuschrauben war. Der primäre Elektronenstrahl fuhr nach Durchsetzen des Atomstrahles in diesen Ansatz hinein, so daß Sekundärelektronen nicht mehr in störendem Betrag in die Strahlbahn gelangen konnten.

c) *Der Elektronenofen*

An die Elektronenquelle waren Ansprüche in dreierlei Hinsicht zu stellen: Gewährleistung möglichster Homogenität bei der Erzeugung des Elektronenstrahles, Erhaltung dieser Homogenität bei der Beschleunigung der Elektronen, Unterbindung aller störenden Wärmeabstrahlung der Glühkathode, um Erwärmung der Apparaturteile und Gasabgabe der Wände zu verhindern. Dementsprechend sah die endgültige Konstruktion (Fig. 18), wie folgt, aus:



Schnitt durch den Elektronenofen

Fig. 18

Eine Nickelplatte *P* von 16 mm Durchmesser diente als Äquipotential-Glühkathode; für diesen Verwendungszweck wurde sie auf der plangeschliffenen Vorderfläche mit metallischem Barium bedeckt und von der Rückseite durch die Strahlung einer Wolframspirale geheizt. Als Spiralhalter diente ein Quarzplättchen *Q*, länglich geschliffen und vierfach durchbohrt. Mittels zweier Bohrlöcher wurde die Nickelplatte *P* parallel auf *Q* verschraubt, in den beiden anderen waren die Endkontakte der Wolframspirale befestigt; die negative Stromzuführung behielt mit der Nickelplatte durch einen sehr dünnen Chromnickeldraht leitende Verbindung. — Die erforderliche

Emissionstemperatur von etwa 1100° C erreichte die Glühkathode leicht schon bei nur halber Belastung des Strahlers.

Dieses kleine Ofensystem war — mit drei Preßschrauben justierbar — in einen Kupferzylinder von 18 mm lichter Weite derart eingesetzt, daß die Elektrodenfläche genau zentriert und etwa $^1/_2$ mm aus dem Zylinderende vorgeschoben stand. Rückwärts im Zylinder stützte sich die negative Kontaktschraube der Heizspirale in kurzem Abstand gegen die Wand einer Wasserkammer *K*, die positive Stromzuführung lief durch einen Rohrtunnel der Wasserkammer isoliert nach hinten. Zwei Rohrleitungen *W* ließen in schnellem Strom das Kühlwasser durch *K* zirkulieren und dienten gleichzeitig als Halter für den Elektronenofen; über ihre Enden waren Kupferschliffe geschraubt und in Gegenschliffe der Glasapparatur eingeschoben.

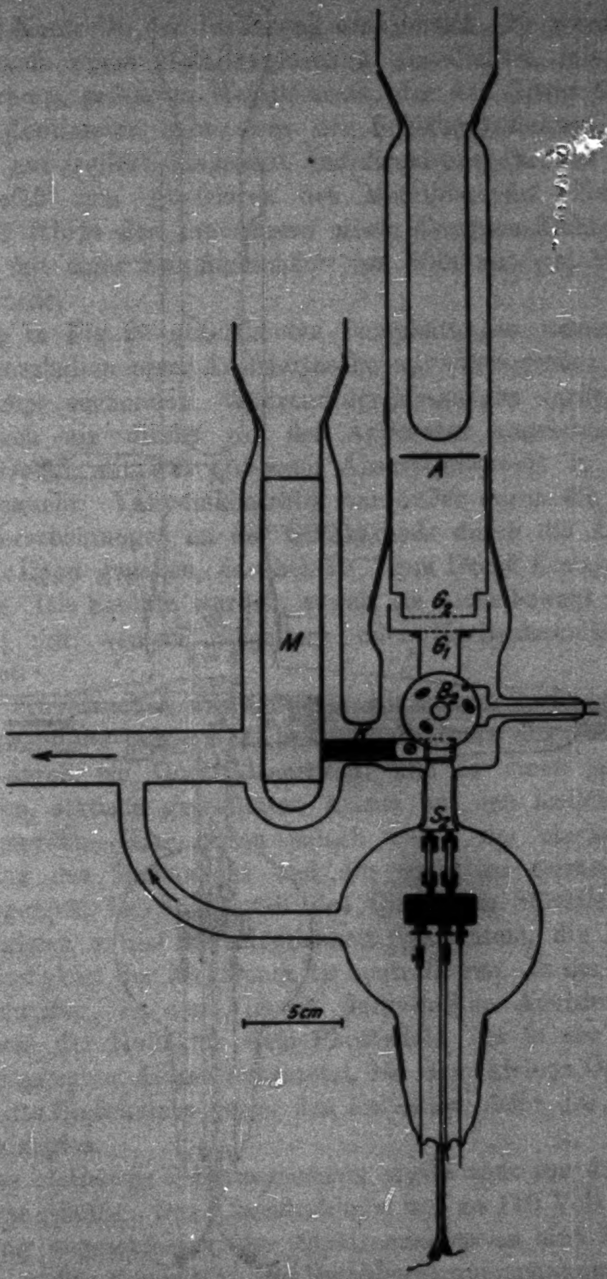
Um die Wärmestrahlung abzufangen, die jetzt noch von der geheizten Elektrode nach vorne ging und aus dem 1 mm breiten Spalt zwischen Elektrode und Kupferwand entweichen konnte, trug die Wasserkammer einen breiten Kupferführungsring *R* mit Außengewinde. Über diesen wurde ein Kupferzylinder geschraubt, der — den bisherigen Ofenaufbau umschließend — noch etwa 20 mm über die Elektrode hinausragte und in Front nur eine Öffnung von 16 mm freiließ. In diese war als Schlußstück der Anordnung das Beschleunigungsgitter *G* isoliert eingehängt. Fig. 18 läßt seine Form erkennen: Ein dünner Kupferkasten, dessen Front in einer Kreisfläche von etwa 8 mm Durchmesser durch 0,3 mm weite Bohrungen dicht durchlöchert ist, der sich im übrigen eng an die wassergekühlte Wand anlegt, vorne einen Blendendurchlaß von 7 mm Durchmesser bildet und auch noch die Außenfront des Kühlmantels völlig deckt.

Die Gewinde und Flächen waren laufend auf der Bank gedreht; so ließ sich nach einmaliger Justierung die Garantie geben, daß sich bei Aufschrauben des Kühlmantels über *R* das Beschleunigungsnetz parallel zur Kathode einstellt. Entsprechend kann der Abstand von dieser zur stärkeren Überwindung der Raumladung bis auf etwa 1 mm verkürzt werden. Vom Einbau mehrerer Netze zur Raumladungszerstreuung wurde nach längeren Vorversuchen im Interesse der Strahlhomogenität Abstand genommen. — In der gewählten Anordnung sind die Verhältnisse völlig eindeutig und übersichtlich; Elektronen, die in den Raum *G* eintreten, sind allen weiteren Feldwirkungen entzogen, reflektierte Elektronen können nur in verschwindendem Prozentsatz den Elektronenofen verlassen.

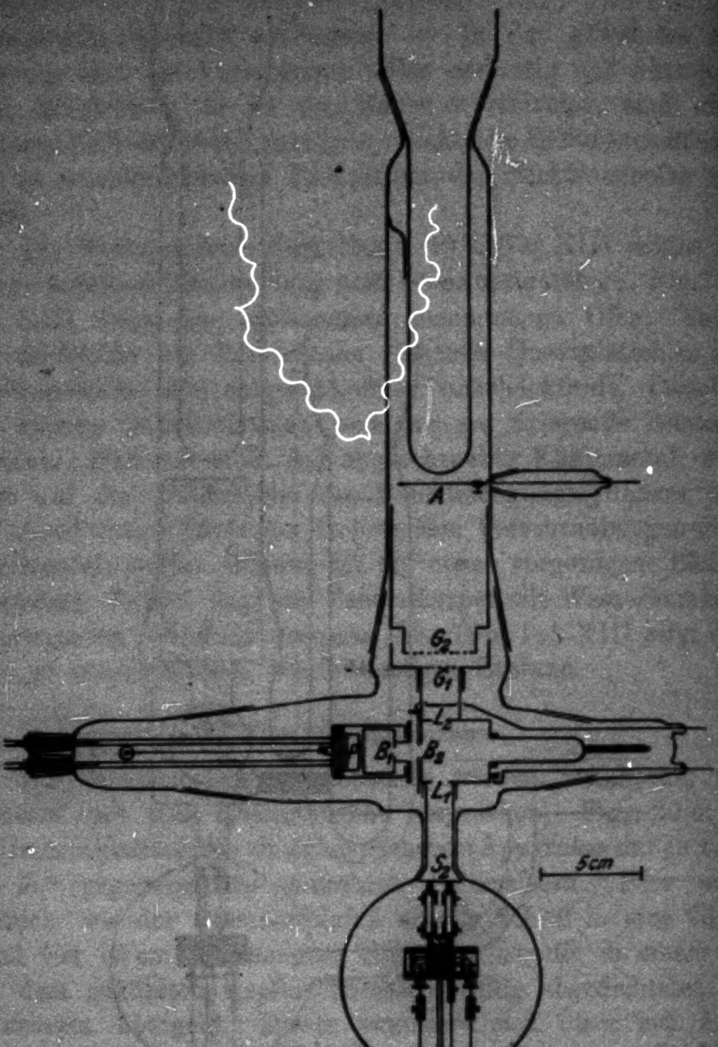
Die Photographien Figg. 19a u. 19b, Taf. XIII mögen die bisher gegebene Beschreibung noch etwas unterstützen. Fig. 19a, Taf. XIII zeigt den auseinander genommenen Ofen: Vorne das senkrecht zur Papierebene stehende Quarzplättchen mit Wolframspirale und aufgeschraubter Nickelelektrode. Daneben die kleinen Quarzisolatoren und die sie fixierende Schraubklemme. Dahinter steht der abgeschraubte Kühlmantel; man sieht auf die Außenfläche des Beschleunigungszylinders und die abgedeckten Köpfe der isolierenden Verschraubungen zum Kühlmantel; in der Öffnung ist die etwas vorgezogene Blende erkennbar. Rechts liegt der Zentralkörper mit Wasserkammer, Führungsring *R* und Zuleitungen. Fig. 19b, Taf. XIII zeigt den Ofen in verschraubtem, betriebsfertigen Zustand.

2. Der Gesamtaufbau

Die weiteren Konstruktionsteile werden am besten gemeinsam mit dem Gesamtaufbau besprochen. Figg. 20 u. 21 stellen schematisch die zusammengesetzte Apparatur dar in zwei um 90° gegeneinander gedrehten Seitenrissen. Hier wird deutlich, wie der Atomstrahlofen mittels Schliff in eine Glaskugel von 10 cm Durchmesser eingesetzt ist, die in einem — von dem gekühlten Kupferschornstein völlig abgedichteten — Halsansatz übergeht. Dieser erweitert sich oben zur Aufnahme des Stoßraumes. Fig. 20 zeigt die Klammerverbindung zum Dewargefäß und die gegenüberliegenden Durchschmelzungen, die Leitungsverbindungen zur Schutzscheibe und zum Metallkörper. In Fig. 21 ist die Lage des Elektronenofens gegeben und die geometrische Führung des Elektronenstrahles. Als Abschluß des Stoßraumes nach oben ist der erste Gitterhalter in seiner besonders übergekragten Form zu erkennen, durch die jede Elektronenreflexion von außen in den Auffänger unmöglich gemacht wird. Der große Schliff, in den hier der Glasteil endet, war zum Einsetzen des Stoßraumes


A
G_2
G_1
B_2
M
K
S_1
5 cm

Der Gesamtaufbau
Fig. 20


A
G2
G1
L2
B1
B2
L1
S2
5cm

Der Gesamtaufbau (gegen Fig. 20 um 90° gedreht)
Fig. 21

und zur Kontrolle der Justierung erforderlich. Er wurde nach oben durch einen Metallgegenschliff abgedichtet, mit einem ganz stramm geführten Metalleinsatz, der das Gitter G_1 trug. Einige Zentimeter höher war der Scheibenkollektor A, besonders gut isoliert, eingebaut und direkt über ihm ein zweites Dewargefäß zum Ausfrieren des Metalldampfes. Der Kollektor A führte den Ionenstrom einem Compton-Elektrometer zu, das mit einer Empfindlichkeit von 6000 mm pro Volt benutzt wurde.

Die in Fig. 20 gezeichneten Pumpleitungen waren unter Zwischenschalten einer Ausfriertasche mit einer großen Gaede-Stahlpumpe verbunden. Während der Messungen wurde außerdem noch ein direkt vor der Apparatur angeschmolzenes großes Gefäß mit gut entgaster Absorptionskohle in flüssige Luft getaucht. Vakuumkontrolle war außer durch die Raumladungserscheinungen an der Glühkathode durch die Angaben eines McLeod gegeben, das bei 10^{-6} mm Druck Klebevakuum anzeigte. Die Schliffe wurden, soweit sie nicht bewegt werden mußten, mit weißem Siegellack oder Hochvakuumkitt abgedichtet.

In Vorversuchen war teilweise ein anderer Abschlußschliff zur Verwendung gekommen, bei dem die Ionen aus dem Atomstrahl durch ein Querfeld entfernt und in einen seitwärts gelegenen, statisch geschützten Ansatz auf den Kollektor gezogen wurden. Hier traten jedoch wegen der starken Verlängerung des Ionenweges und der nicht zu vermeidenden Inhomogenität im Streuanteil des Querfeldes Störeffekte auf und zugleich entfiel die Möglichkeit (vgl. unten), die Primärgeschwindigkeit der Elektronen zu kontrollieren. In der daraufhin benutzten, in den Figuren dargestellten Anordnung ist nun zwar der Kollektor dem Photoeffekt der in der Strahlbahn angeregten Atome ausgesetzt, bei dem kleinen Öffnungswinkel des Stoßraumes gegen den Kollektor bleibt der Einfluß aber belanglos.

Das *elektrische Schaltungsschema* ergibt sich aus dem Aufbau zwangsläufig: Der Atomstrahlofen war an 110 Volt Gleichspannung angeschlossen, der Elektronenofen an eine 24-Voltbatterie großer Kapazität. Die Beschleunigungsspannung wurde kleinen Hochspannungsbatterien entnommen, kontinuierlich variierbar zwischen 0 und 280 Volt. Zugnetz, Schutzplatte und Stoßraum lagen am gleichen Potential, die von ihnen aufgenommenen Ströme waren einzeln galvanometrisch zu bestimmen. Zwischen G_1 und G_2 lag eine Treibspannung für die Ionen, die — höher als die Beschleunigungsspannung zwischen Nickelkathode und Netz — das Eindringen von Primärelektronen in den Auffänger unterband. Alle Messungen wurden mit Präzisions-Siemens- oder Weston-Instrumenten ausgeführt, für das Thermoelement stand ein Kompensations-Instrument zur Verfügung. Die Eichung der benutzten Thermoelemente — für niedrige Temperaturen (bis etwa 300° C) Cu-Constantan, für hohe ein Heraeus Thermoelement hoher Thermokraft — erfolgte mittels eines Normalelementes des Bureau of Standards.

3. Die Messungen

a) *Das Meßverfahren*

Die Apparatur wurde, wie folgt, betriebsfertig gemacht: Nach Einsetzen des formierten Elektronenofens — Neuformieren und Einsetzen nahm bei Übung etwa $^3/_4$ Stunde in Anspruch — wurde ohne flüssige Luft unter Ausheizen der Absorptionskohle auf Klebevakuum gepumpt, dann die Elektrode langsam geheizt und entgast. Die Temperatur des Kühlmantels und der metallischen Innenteile ließ sich durch Abdrosseln des Kühlwassers so weit steigern, daß die Glaswände auf etwa 65° kamen; ein regelrechtes Ausheizen der Metallteile verbot sich wegen der Schliffanordnung. Nachdem — um die gröbsten Gasmengen auszutreiben — der Atomstrahlofen noch kurze Zeit überheizt war, wurde zuerst an die Ausfriertasche vor der Pumpe, nach einigen Stunden auch an die übrigen Dewargefäße flüssige Luft und an den Schliff der Thermoelementdurchführung Eis gelegt. In diesem Entgasungszustand mußte die Apparatur, 24 Stunden von der Pumpe abgeschaltet, Klebevakuum behalten. Vor Beginn der eigentlichen Messungen wurde der Elektronenstrom 6 Stunden lang bis zu völliger Konstanz der Betriebsbedingungen eingeschaltet gehalten.

Der Elektronenstrom bildete das empfindlichste Vakuumkriterium, da bei geringster Undichtigkeit die Ba-Kathode angegriffen wurde, dementsprechend der Emissionsstrom zuerst unregelmäßig zu schwanken und bald langsam abzusinken begann. Umgekehrt beim Entgasen fiel er dank der immer stärker sich ausbildenden Raumladung kontinuierlich von Milliampere auf Mikroampere zurück, und es bildete sich immer stärker eine Störerscheinung aus, die das Meßverfahren erheblich erschwerte: Mit Steigerung der Zugspannung durchlief der Elektronenstrom die übliche Raumladungscharakteristik, beim Rückwärtsgehen aber setzte er viel früher als vorher aus und kam erst nach einer mit der Güte des Entgasungszustandes ständig steigenden Wartezeit (bis zwei Stunden zuletzt) zu seinem alten Einsatzwert zurück. Zuerst wurde dies als Aufladungserscheinung gedeutet, hervorgerufen durch schlechten Kontakt eines der Metallteile. Daher wurden zur Kontrolle von jedem Metallteil aus zwei Zuführungen nach außen durchgeschmolzen und während des Betriebes alle Übergangswiderstände gemessen; sie erwiesen sich als unmerklich klein, aber die Erscheinung blieb. Weiter wurde die Form des Elektronenofens variiert, der Ofen mit mehreren Netzen ausgerüstet und der Einfluß von Wandaufladungen geprüft; zuletzt blieb nur noch folgende Erklärungsmöglichkeit: Da die Metallteile nicht voll entgast werden konnten, bildet sich ein stationärer Diffusionszustand aus, durch den immer einige Gasmoleküle in den Beschleunigungsraum gelangen, ionisiert werden und bei der geschlossenen Form des Elektronenofens relativ starken Einfluß auf die Raumladung nehmen. Wird die Zugspannung gesteigert, so entgast der verstärkte Elektronenaufprall die oberste Metallschicht, der stationäre Zustand ist gestört und braucht beim Zurückgehen der Spannung erhebliche Zeit zur Neuausbildung. Entsprechend ist in dieser Periode die Gasablösung verringert, die Röhre ist härter geworden. — Die Erscheinung hatte die unangenehme Folge, daß nur in aufsteigender Richtung gemessen werden konnte, daher mehr Meßreihen erforderlich wurden zur genauen Festlegung der Resultate.

Die Benutzung des Comptonelektrometers erfolgte in Parallelschaltung zu einem hohen Widerstand; meistens wurden $1{,}5 \cdot 10^{10}$ Ohm verwendet, damit sich der Endausschlag relativ schnell einstellte. Andernfalls lag die Gefahr nahe, daß vor allem bei hohen Voltgeschwindigkeiten das Elektronenbombardement trotz der schwachen Primärströme Gas in störendem

Betrag freimachen konnte, bevor die Beobachtung genommen war. Das Verfahren war also: Einschalten des Beschleunigungsfeldes, Beobachten des Ruheausschlages des Elektrometers, Abschalten und Kontrolle der Nullage; nach einigen Minuten Wiederholung der Messung. Hatte der Ausschlag sich reproduziert, wurde zum nächsthöheren Meßpunkt übergegangen.

Die Elektrometerwiderstände waren nach der von Rollefson (38) angegebenen Methode hergestellt: Jod, in wasserfreiem Benzin gelöst, diente als Leiter; da die Ionen J^+ und J^- in diesem Fall die Stromführung übernehmen, ist der Widerstand polarisationsfrei. Die Flüssigkeit wurde in Bleiglas mit Pt-Elektroden eingeschmolzen; Widerstandswerte zwischen 10^9 und 10^{13} Ohm lassen sich durch Variierung der Konzentration und vor allem der Elektrodenanordnung gut erzielen.

b) *Die Meßresultate*

Die Resultate von vier Beobachtungsreihen — zwei ausgezogen, zwei in Punkten angegeben — sind auf Fig. 22 vereinigt; unterstützt werden sie durch eine Anzahl weiterer, aus Gründen der Übersichtlichkeit hier nicht aufgenommener, Messungen. Der Ordinatenmaßstab in Fig. 22 ist besonders groß gewählt und gibt die Ausbeute in 10^{-13} Amp. Ionenstrom an mit einem Primärelektronenstrom von $1 \cdot 10^{-7}$ Amp. als Parameter. Die Kurven bringen also direkt den Verlauf der Ionisierungsfunktion zum Ausdruck und scheinen eindeutig auf die zur Diskussion gestellte Frage zu antworten: *Die Ionisierungsfunktion hat für Quecksilber ein Maximum in der Nähe der doppelten Ionisierungsspannung.*

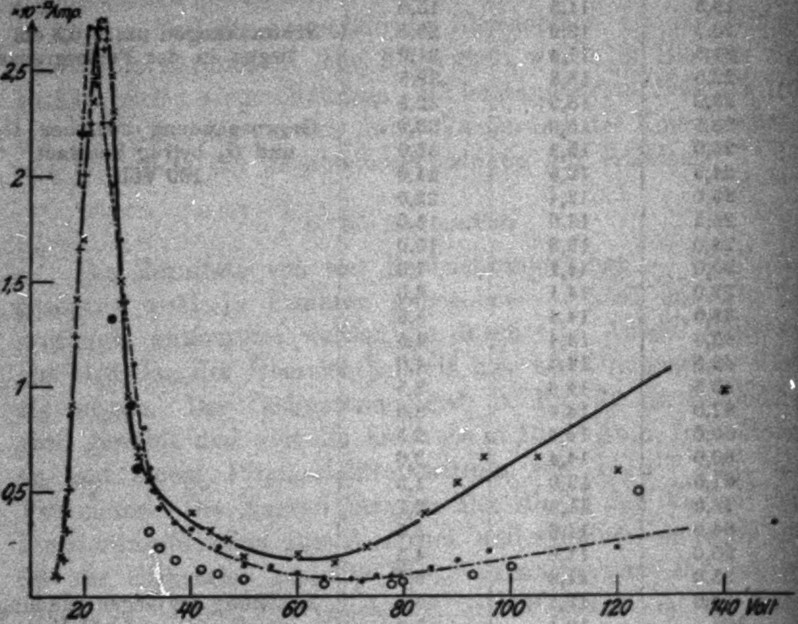
Die *Meßgenauigkeit* läßt sich am besten an Hand der Tabelle 2 beurteilen, in der für die in Fig. 22 ausgezogene Kurve die noch nicht auf konstanten Strom reduzierten Originalablesungen gegeben sind: Spalte 1 enthält die Treibspannungswerte, Spalte 2 den Elektronenstrom, in 3 ist der zugehörige Elektrometerausschlag in Zentimeter registriert.

Zu der Tabelle ist zu bemerken: Die Schwankungen des Elektrometers wurden hauptsächlich durch das Verdampfen der flüssigen Luft in dem nahe benachbarten kupferplattierten Dewargefäß verursacht. Der Gang in den Elektronenstromwerten ist bei den niedrigen Spannungswerten durch den be-

Tabelle 2

e_{Tr} Volt	i_{el} $\cdot 10^7$ Amp.	A cm	Bemerkungen
14,5	2,9	0,2?	
15,5	4,3	0,5	
16,5	5,8	1,8	A = 1 cm entspricht $1{,}3\cdot10^{-13}$ Amp.
17,5	7,2	5,0	
18,5	8,7	9,5	
19,5	11,5	15,0	
20,5	13,9	23,5	Schwankungen um ±0,3 cm liegen in der Fehlergrenze
21,5	17,4	31,0	
22,5	18,8	39,5	
23,0	13,9	32,5	
23,5	15,9	33,0	Gegenspannung zwischen G_1 und G_2 betrug konstant 100 Volt
24,0	15,3	32,0	
24,5	12,4	24,0	
25,0	12,4	22,0	
26,5	13,0	15,0	
28,0	13,8	10,0	
30,0	14,1	7,0	
32,0	14,1	6,0	
33,0	14,4	5,5	
40,0	14,4	4,5	
42,5	14,4	4,0	
43,5	14,4	3,5	
47,0	14,4	3,0	
50,0	14,4	2,5	
60,0	14,4	2,0	
67,0	13,0	1,5	
73,0	11,6	2,7	
84,0	11,6	3,5	
90,0	11,0	4,5	
95,0	11,0	5,5	
95,0	12,1	5,5	Erhöhung der Gegenspannung an G_1—G_2 auf 150 Volt
105	10,1	5,0	
120	9,0	4,5	
140	9,0	6,5	

schriebenen Raumladungseffekt bedingt, bei den hohen Spannungen durch das Bestreben, den Elektronenstrom auf einen mit der Meßgenauigkeit noch verträglichen, möglichst kleinen Wert zu drücken. Wie die Daten erkennen lassen, ist das von Lawrence untersuchte Voltgebiet in der Nähe der Ionisierungsspannung des Hg wegen der starken Raumladung nicht erreichbar, in dem uns besonders interessanten Gebiet der doppelten Ionisierungsspannung liegen die Ausschläge aber weit oberhalb der Fehlergrenzen. Die hohen Voltwerte sind, wie schon aus der Diskrepanz der verschiedenen Kurven in Fig. 22 hervorgeht, recht unsicher; das starke Elektronenbombardement machte hier sehr schnell im Stoßraum Gase in störender Menge frei, daher zeigte der Elektrometerausschlag nur kurz einen Haltepunkt und wanderte dann nach höheren Stromwerten aus der Skala heraus. Wie schon in der Tabelle bemerkt, blieb die Gegenspannung am Auffänger während der Messungen konstant und stets hoch genug, um alle Primärelektronen zurückzuwerfen. Versuche mit wechselnder Gegenspannung bis 150 Volt zeigten, daß ihre Höhe — wie ja auch in der Tabelle an einer Stelle zu sehen — praktisch keinen Einfluß auf die Resultate hatte, ihr Durchgriff zum Stoßraum also zu vernachlässigen war. Zwei von den Kurven wurden zur Vermeidung unterbewußter Beeinflussung mit einem unorientierten zweiten Beobachter aufgenommen.



Die Meßresultate
Abszisse: Elektronengeschwindigkeit in Volt
Ordinate: Ionenstrom in 10^{-3} Amp.

Fig. 22

Die Berücksichtigung von *Kontaktpotentialen*, die eine Korrektur der in Tab. 2 gegebenen Voltwerte bedingen, geschah dadurch, daß die Gegenspannung $G_1 - G_2$ variabel gewählt und von hohen Voltwerten kommend so lange kontinuierlich erniedrigt wurde, bis die ersten reflektierten Elektronen in den Auffänger liefen und dem Elektrometer einen Gegenausschlag erteilten. Entsprechend den in der Fehlerdiskussion gegebenen Daten wurde beobachtet, daß für niedrige Voltwerte bis etwa 30 Volt bei Erreichen der kritischen Gegenspannung das Elektrometer mit jähem Ruck völlig ins Negative umschlug, der starken Gruppe reemittierter Primärelektronen Ausdruck gebend. Für höhere Treibspannungen wurde die Reaktion immer schwächer und bei etwa 100 Volt durch den positiven Ionenstrom schon größtenteils verdeckt. Die Erscheinung trat so besonders ausgeprägt hervor, weil entsprechend der geometrischen Anordnung Elektronen nur nach Mehrfachreflexion in den Auffänger treten konnten. Deshalb gestattet die Tab. 3, — in der die Treibspannungen als Abszisse, die kritischen Gegenspannungen des Elektronenstromeinsatzes als Ordinate gegeben sind, — auch ein Urteil darüber, ob die Reflexion ohne Energieverlust verläuft, weil die akkumulierten Verluste gut meßbar werden. Die Voltwerte sind natürlich gleichzeitig gemessen und auf dasselbe Präzisionsinstrument bezogen worden.

Tabelle 3

e_{Tr}	$e_{G_1-G_2}$	Differenz
16,3	13,7	1,6
18,2	16,7	1,5
31,0	28,9	2,1
41,4	38,9	2,5
65,0	61,9	3,1

Kontaktpotentiale zwischen Auffänger und Gegenspannungsnetzen dürften wohl keine Rolle spielen, da alle drei Elektroden aus abgeschmirgeltem Kupfer bestanden und die Netze aus demselben Draht geflochten waren. Der Verfasser möchte daher aus Tab. 3 schließen, daß für die Treibspannung ein Kontaktpotential von 1,5 Volt bestand, das entsprechend von den Voltwerten der Tab. 2 abzuziehen wäre, und daß mit steigender Aufprallspannung die Elektronenreflexion mehr und mehr unelastisch verläuft. Unter der Annahme, daß im Mittel vierfach reflektierte Elektronen zur Messung kamen, wäre bei 60 Volt ein Energieverlust von 0,4 Volt pro Wandstoß eingetreten.

Betrachtet man die in Fig. 22 gewonnenen Resultate kritisch in Erinnerung an unsere Diskussion über die Comptonsche Kurve (vgl. S. 1026), so fällt folgendes auf: Da wir ohne Massenspektrographen messen, sollte sich zwar in der Nähe der doppelten Ionisierung das Maximum in der Ausbeute des Hg^+ deutlich markieren, das folgende Minimum aber mehr oder weniger durch den Einsatz des Hg^{++} überdeckt sein. Leerlaufmessungen an der quecksilberfreien Apparatur bewiesen, daß das Maximum dann verschwunden war, also zweifelsfrei dem Hg zugehörte. Kontrollmessungen am Hg, nachdem zwischendurch mit Cadmiumdampf in der Apparatur gearbeitet war, zeigten den alten Ausbeute*anstieg*, dann aber einen horizontalen Bruch an Stelle des Abfalls zu einem ausgesprochenen Minimum; bei dieser Kontrolle waren allerdings, nach der Raumladung beurteilt, die Reinheitsverhältnisse nicht so gut wie bei den eigentlichen Messungen. Die Erscheinung ließ sich wegen der Rückkehr des Verfassers nach Deutschland nicht genau weiter verfolgen, ist aber wohl so zu deuten: In dem Stoßraum, von dem alle äußeren elektrischen Felder ausgeschlossen waren, hat während der eigentlichen Messungen am Hg ein schwaches Kontaktpotentialfeld in Querrichtung bestanden und die Hg^{++}-Ionen mehr oder weniger ausgesiebt, so daß in den Kurven die Ionisierungsfunktion des Hg^+ allein gemessen wurde. Dieses Kontaktpotential ist durch die nachfolgenden Versuche am Cd verschoben oder vernichtet worden, so daß sich in der Kontrolle der Kurvenverlauf mehr dem von Compton gefundenen anähneln mußte. Ist diese Erklärung richtig, so entspricht der Kurvenverlauf — bis auf den auch experimentell noch nicht gesicherten Wiederanstieg bei hohen Voltgeschwindigkeiten — den Erwartungen der Modelltheorie, erweist sie sich bei der Nachprüfung im Massenspektrographen als falsch, so bleibt wenigstens die Existenz eines Maximums der Ausbeute in der Nähe der doppelten Ionisierungsspannung bestehen.

Auch *die maximale Stoßausbeute* selbst, wie sie in Fig. 22 gemessen ist, *entspricht* durchaus *der theoretischen Voraussage*: Aus der Modelltheorie berechnete sie sich zu 15,5 Proz.; wegen Vernachlässigung der Elektronenbindung schien uns dieser Wert etwas zu hoch. Experimentell entsprach die Dampfdichte im Hg-Strahl einem Druck von $1{,}8 \cdot 10^{-6}$ mm; die freie Weglänge eines Elektrons für diesen Druck berechnet sich gaskinetisch zu $6{,}15 \cdot 10^{3}$ cm. Die Atomstrahlbreite betrug 0,2 cm an der Kreuzungsstelle der Strahlen, $3{,}25 \cdot 10^{-5}$ aller eingeschossenen Elektronen würde danach Zusammenstöße machen. Bei einem Primärelektronenstrom von $1 \cdot 10^{-7}$ Amp. und 100 Proz. Stoßausbeute wäre danach ein Ionenstrom von $3{,}25 \cdot 10^{-12}$ Amp. zu erwarten, der am Maximum beobachtete Ionenstrom betrug $2{,}7 \cdot 10^{-13}$ Amp., die *gemessene Stoßausbeute also 8,3 Proz.*

Als *experimentelles Resultat dieser Arbeit* ist damit zu verzeichnen: *Die Existenz eines Maximums der Ionisationsausbeute in der Nähe der doppelten Ionisierungsspannung scheint nachgewiesen*; *seine Höhe steht ebenfalls mit den theoretischen Erwartungen im Einklang*. Ein Vergleich der experimentell gemessenen Form der Ionisierungsfunktion mit dem theoretischen Kurvenverlauf wird hier noch nicht versucht, weil entsprechend der oben gegebenen Diskussion die Meßgenauigkeit ihn nicht rechtfertigt. Der Verfasser möchte aus diesem Grunde *die bisher erzielten Resultate als „vorläufig“* bezeichnen, bis ihre Nachprüfung und Ergänzung in einer Apparatur mit massenspektrographischer Zerlegung möglich geworden ist, die sich zurzeit unter Verwertung der hier vorgelegten Erfahrungen im Bau befindet.

V. Eine zur qualitativen Untersuchung von Ionisierungsfragen geeignete Methode[1])

In diesem Schlußabschnitt mag noch kurz eine andere experimentelle Methode beschrieben werden, die der Verfasser vorübergehend zum qualitativen Studium von Ionisierungsfragen verwendete. Um das Prinzip klar zu machen,

---

1) Diese Methode wurde anfangs verwendet, bevor das unter IV. beschriebene Verfahren zur Anwendung kam. Sie wird deshalb hier beschrieben, obwohl sie mit dem vorhergehenden nur in losem Zusammenhang steht.

sei die Bewegung einer freien, elektrischen Partikel der Ladung e und Masse m in einem elektrischen Wechselfeld der Kreisfrequenz ω betrachtet unter der einschränkenden Bedingung, daß der vom Partikel während einer Halbschwingung zurückgelegte Weg x sehr klein sei gegenüber der Wellenlänge des Feldes:

Wird die ruhende Partikel $t = 0$ von der Sinusschwingung mit der Feldstärke 0 angegriffen, so gilt:

$$m \frac{d^2 x}{d t^2} = e\,\mathfrak{E}_0 \sin \omega t \tag{1}$$

und

$$m v = - \frac{e \cdot \mathfrak{E}_0}{\omega} \cos \omega t + \frac{e\,\mathfrak{E}_0}{\omega}. \tag{2}$$

Seine Maximalgeschwindigkeit $v_{\max}$ hat das Teilchen erreicht nach Ablauf einer Halbschwingung

$$v_{\max} = \frac{2 \cdot e\,\mathfrak{E}_0}{m \cdot \omega}, \tag{3}$$

bekommt also vom Feld im Maximum die Energie übertragen:

$$E_{\text{kin, max}} = \frac{2 e^2 \cdot \mathfrak{E}_0^2}{m \cdot \omega_2} \tag{4}$$

und hat in der Feldrichtung in dieser Zeit den Weg zurückgelegt:

$$x = \frac{e \cdot \mathfrak{E}_0\,\pi}{m \cdot \omega^2}. \tag{5}$$

In der nächsten Halbperiode wird *die Partikel* wieder abgebremst, *bewegt sich* aber *dauernd einseitig gerichtet* und wird so bald aus dem Felde entfernt.

Greift zur Zeit $t = 0$ umgekehrt das Feld mit maximaler Stärke das ruhende Partikel an, so ändern sich die Formeln in:

$$m \frac{d^2 x}{d t^2} = e\,\mathfrak{E}_0 \cos \omega t, \tag{1a}$$

$$m v = \frac{e \cdot \mathfrak{E}_0}{\omega} \sin \omega t, \tag{2a}$$

$$v_{\max} = \frac{e\,\mathfrak{E}_0}{m \cdot \omega}, \tag{3a}$$

$$E_{\text{kin, max}} = \frac{e^2\,\mathfrak{E}_0^2}{2 m\,\omega^2}, \tag{4a}$$

$$x = \frac{e}{m\,\omega^0{}_2} \cdot \mathfrak{E}_0. \tag{5a}$$

Das Teilchen erreicht schon nach einer Viertelperiode seine Maximalgeschwindigkeit im halben Betrag der früheren, zieht aus dem Felde also nur ein Viertel der alten Maximalenergie und führt, zeitlich weiter betrachtet, eine *Pendelbewegung* im Felde aus.

Auf der Existenz dieser Pendelelektronen beruht die Möglichkeit — worauf Kirchner (39) zuerst aufmerksam machte — Glimmentladungen bei sehr tiefen Drucken mittels Hochfrequenzschwingungen aufrecht zu erhalten. Auf der in (4) und (4a) ausgedrückten Tatsache, daß die Energieübertragung auf ein geladenes Partikel im Wechselfeld umgekehrt proportional seiner Masse ist, baut sich unsere Methode auf.

Man wählt Frequenz und Feldstärke des Wechselfeldes so, daß den Pendelelektronen im Mittel optimale Ionisierungsenergie erteilt und ihre Schwingungsweite gegenüber dem Elektrodenabstand so klein wird, daß sie mit Sicherheit im Felde oszillieren. Die durch Zusammenstöße gebildeten Ionen werden dann dank ihrer großen Masse im Felde praktisch ruhen und nur einen gegenüber ihrer Ionisierungsspannung völlig verschwindenden Energieanteil periodisch aus dem Felde erhalten. Durch ein schwaches statisches Treibfeld lassen sich die Ionen also als wohldefinierter Strahl aus der Glimmentladung herausziehen und weiter verwenden.

Ein Zahlenbeispiel wird die Verhältnisse etwas verdeutlichen: Es soll Quecksilberdampf ionisiert werden, wir wählen dafür eine Hochfrequenzentladung, betrieben mit einer 3m-Welle. Danach ist gegeben:

$$\omega = 6{,}28 \cdot 10^{8} \quad \text{und} \quad V_{\max} = 20 \text{ Volt} = \frac{e\mathfrak{E}_0^2}{2m\omega^2}.$$

Daraus berechnet sich eine erforderliche Feldstärke $\mathfrak{E}_0$ von 95 Volt/cm und eine maximale Schwingungsweite der „reinen“ Pendelelektronen von ± 0,43 cm; man wird also den Elektrodenabstand mindestens 2 cm wählen, um eine starke Entladung zu erhalten. Auf das Hg^+-Ion wird unter diesen Umständen durch das Hochfrequenzfeld eine maximale Voltenergie von $5{,}4 \cdot 10^{-5}$ Volt übertragen.

Die experimentellen Schwierigkeiten, die bei dieser Methode überwunden werden müssen, um sie zum Studium von Ionisierungsfragen — vor allem Ionenstoßfragen — verwendbar zu machen, sind unerwünschte statische Felder (z. B. Wandaufladungen) und Trennung der Ionen von den Elektronen, d. h. Beschränkung der Hochfrequenzschwingung auf einen definierten Teil der Entladungsröhre.

Die vom Verfasser für seine Versuche gewählte Anordnung wird aus Fig. 23, Taf. XIII klar werden: Als Sender für eine sehr kräftige 3 m-Welle diente eine Spezialröhre, die 600 Watt in Dauerbelastung aufnehmen konnte. Ein erstes Rohr wurde dem Verfasser für einige Wochen gütigst von Hrn. Prof. **Esau** aus dem Technisch-Physikalischen Institut der Universität zur Verfügung gestellt, zwei weitere mit gewissen Abänderungen dann selbst gebaut. Die in Fig. 23 gezeigte Röhre ließ sich vom Glashalter aus während des Dauerbetriebes mit Kühlwasser überrieseln.

Meist wurde zur Erzeugung des Hochfrequenzfeldes Dreipunktschaltung verwendet; parallel zu dem kleinen Kondensator des Schwingungskreises — einem beiderseits verkupferten Minosglasplättchen mit angelöteten Elektroden — lag der ionisierende Luftkondensator. In dem provisorischen Aufbau der Fig. 23, Taf. XIII umschließt er ein Rohr, das mit Quecksilberdampf von Zimmertemperatur (etwa $1 \cdot 10^{-3}$ mm Druck) gefüllt ist und zu starkem Leuchten angeregt wird. Wurden wegen zu hoher Vakua Glühelektronen zur Ionisierung verwendet, so dienten als Elektroden zwei kleine, als flache Schächtelchen mit Innenheizung ausgebildete Nickelöfchen mit Bariumbelag auf der Vorderfläche. Zwei derartige Öfchen und ein Schwingungskreiskondensator liegen neben dem Wellenmesser im Vordergrund des Bildes.

Über die Resultate, die mit dieser Methode bisher erzielt wurden, soll im Augenblick nicht weiter berichtet werden. Die vorliegenden Beobachtungen liefern für unser Thema vorerst keinen neuen Beitrag, und eine Reihe von Erscheinungen, die vor zwei Jahren neu erschienen, sind inzwischen auch von anderer Seite beobachtet und in Arbeiten des letzten Jahres über „hochfrequente Glimmentladungen“ ausführlich beschrieben worden. Aber die Tatsache, daß Ionen sich im Hochfrequenzfeld dank ihrer Massenträgheit praktisch wie im feldfreien Raum behandeln lassen, dürfte noch vielfach verwendbar sein.

Zusammenfassung

Die vorstehende Untersuchung behandelt in fünf Abschnitten die Frage der Ionisierung durch Elektronenstoß.

Teil I versucht eine theoretische Voraussage über Gang und Ausbeute der Ionisierungsfunktion. Sie wird gewonnen — da vorerst keine auswertbare quantenmechanische Lösung existiert — durch Kombination von zwei Behandlungsverfahren: Zuerst wird die klassische Vorstellung vom Zusammenstoß zwischen Stoßelektron und freiem Atomelektron zugrunde gelegt und gezeigt, zu welchen Aussagen diese „Modelltheorie“ führt. Dann wird durch einen Vergleich zwischen Ionisation durch Lichteinstrahlung und Elektronenstoß eine Ergänzung dieser klassischen Betrachtung nach der Seite quantenhaften Energieaustausches gewonnen. Dabei tritt der Comptoneffekt in enge Parallele zum Stoßakt der Modelltheorie; der Photoeffekt hingegen scheint im Stoßprozeß nur ein recht bedingtes Analogon zu finden.

Teil II referiert die bisher vorliegenden Untersuchungen über Stoßionisation im Quecksilberdampf, gibt eine Fehlerdiskussion der benutzten experimentellen Methode und versucht eine Auswertung der vorgelegten Resultate. Die Messungen scheinen zwanglos deutbar und nicht im Widerspruch mit unseren theoretischen Anschauungen. Entscheidung aber können nur neue Versuche erbringen, welche die Ionisierungsfunktion des einzelnen Atomelektrons zu messen gestatten.

Teil III beschreibt eine neue Versuchsmethode, die dies zu leisten verspricht.

Teil IV schildert ihre erste experimentelle Durchführung und die erzielten Ergebnisse: es wird unter anderem ein Maximum der Stoßausbeute in der Nähe der doppelten Ionisierungsspannung festgestellt. Die Resultate sprechen zugunsten der theoretischen Überlegungen, sollen aber bis zur Überprüfung in einer verbesserten Apparatur als „vorläufig“ bezeichnet werden.

Teil V berichtet kurz über eine Hochfrequenzmethode, die zum qualitativen Studium von Stoßionisationsfragen und Versuchen mit Ionenstrahlen geeignet ist.

Dem Verfasser ist es ein Bedürfnis, dem International Education Board für das ihm bewilligte fellowship, sowie dem chairman und den Mitgliedern des Department of Physics in Berkeley (California) für die überaus freundschaftliche und bereitwillige Unterstützung während seines amerikanischen Aufenthaltes auch an dieser Stelle aufs wärmste zu danken.

Jena, Physik. Inst. d. Universität, den 15. Oktober 1928.

Literaturverzeichnis

1) **J. Franck** und **P. Jordan**, Anregung von Quantensprüngen durch Stöße. S. 168 ff.

2) **W. Hanle**, Naturwissensch. 15. S. 832. 1927.

3) **M. Born**, Ztschr. f. Phys. 38. S. 803. 1926.

4) **W. Klasser**, Ztschr. f. Phys. 45. S. 522. 1927.

5) **J. J. Thomson**, Phil. Mag. 23. S. 449. 1912.

6) **N. Bohr**, Phil. Mag. 25. S. 10. 1913; 30. S. 581. 1915.

7) **A. H. Compton**, Phys. Rev. 21. S. 483. 1923.

8) **P. Debye**, Physik. Ztschr. 24. S. 161. 1923.

9) **G. Wentzel**, Z. f. Phys. 43. S. 1. 779. 1927.

10) **W. Bothe**, Handb. d. Phys. 23. S. 388.

11) **A. Smekal**, Naturwissensch. 11. S. 873. 1923.

12) **W. Bothe**, Handb. d. Phys. 23. S. 415.

13) **W. Bothe**, Handb. d. Phys. 23. S. 316.

14) **H. A. Kramers**, Phil. Mag. 46. S. 836. 1923.

15) **L. Mohler**, **P. D. Foote** und **R. L. Chenault**, Phys. Rev. 27. S. 37. 1926.

16) **K. T. Compton** und **C. C. van Voorhis**, Phys. Rev. 26. S. 436. 1925; 27. S. 724. 1926.

17) **T. I. Jones**, Phys. Rev. 29. S. 822. 1927.

18) **E. O. Lavrence**, Phys. Rev. 28. S. 947. 1926.

19) **C. J. Davisson** und **L. H. Germer**, Phys. Rev. 30. S. 705. 1927; Proc. Nat. Acad. Amer. 14. S. 317. 1928.

20) **H. Bethe**, Naturwissensch. 16. S. 333. 1928; vgl. ferner **A. Joffe**, Ztschr. 48. S. 137. 1928.

21) **H. E. Farnsworth**, Phys. 31. S. 405, 414, 419. 1928.

22) **R. L. Petry**, Phys. Rev. 26. S. 346. 1925.

23) **M. N. Davis**, Proc. Nat. Acad. 14. S. 460. 1928.

24) **A. v. Hippel**, Ann. d. Phys. 81. S. 1043. 1926.

25) **H. E. Krefft**, Ann. d. Phys. 84. S. 639. 1927.

26) **O. W. Richardson**, Proc. Roy. Soc. (A) 119. S. 531. 1928.

27) **L. Nordheim**, Ztschr. f. Phys. 46. S. 833. 1928.

28) **A. Sommerfeld**, Ztschr. f. Phys. 47. S. 1. 1928.

29) **W. Schottky**, Ann. d. Phys. 44. S. 1011. 1914; **L. H. Germer**, Phys. Rev. 25. S. 795. 1925.

30) **H. E. Farnsworth**, Journ. Opt. Soc. Amer. 15. S. 290. 1927.

31) **I. Langmuir**, Phys. Rev. 26. S. 582. 1925; Ztschr. f. Phys. 46. S. 271. 1928.

32) **J. Franck**, Ztschr. f. Phys. 47. S. 514. 1928.

33) **H. D. Smyth**, Proc. Roy. Soc. (A) 102. S. 283. 1923.

34) **I. E. Morris**, Phys. Rev. 31. S. 308. 1928.

35) **E. O. Lawrence**, Phil. Mag. 1. S. 345. 1925.

36) **O. Stern**, Ztschr. f. Phys. 39. S. 751. 1926.

37) **F. Knauer** und **O. Stern**, Ztschr. f. Phys. 39. S. 764. 1926; **E. Wrede**, Ztschr. f. Phys. 41 S. 569. 1927; **A. Leu**, Ztschr. f. Phys. 41. S. 551. 1927.

38) **G. K. Rollefson**, Science 60. S. 226. 1924.

39) **F. Kirchner**, Ann. d. Phys. 77. S. 287. 1925.

40) **H. E. Messenger**, Phys. Rev. 28. S. 962. 1926.

41) **I. A. Carroll**, Phil. Trans. Roy. Soc. (A) 225. S. 357. 1926.

(Eingegangen 17. Oktober 1928)

Namenregister zum Jahrgang 1928

A

Alphen, H. C. v., Strahlungsmessung an Wolframlampen 85, 1058.

Anderson, Wilhelm, Über die Hypothese von H. v. Gleich, daß bei einem bewegten Elektron die Masse konstant sei und die Ladung veränderlich 85, 494. — Über die Ursache, warum ein elektrisches Elementarquantum nicht in Teile von noch kleineren Ladungen zerfallen kann 87, 536.

B

Bandow, Fritz, Über die Ausbildung der Phosphoreszenzzentren in Calciumsulfid 87, 469.

Beeck, Otto, u. Carl **Ramsauer**, Der Wirkungsquerschnitt von Gasmolekülen gegenüber Alkaliionen von 1—30 Volt Geschwindigkeit 87, 1.

Bergmann, Ludwig, Über einen Röhrensender für kurze ungedämpfte Wellen. Hierzu Taf. XXI) 85, 961.

Bergmann, Ludwig und Günter **Holzlöhner**, Über die Fortpflanzungsgeschwindigkeit elektrischer Wellen an dünnen Drähten von verschiedenem Leitvermögen 87, 653.

Bethe, H., Theorie der Beugung von Elektronen an Kristallen 87, 55.

Blechschmidt, E. und A. von **Hippel**, Kathodenzerstäubungsprobleme. (IV. Mitteilung.) Der Einfluß von Material und Zustand der Kathode auf den Zerstäubungsprozeß 86, 1006.

Blumentritt, M., Das Verhalten verdünnter Elektrolyte bei hohen Feldstärken 85, 812.

Borelius, G., C. H. **Johansson** und J. O. **Linde**, Die Gitterstrukturumwandlungen in metallischen Mischkristallen 86, 291.

Buchmann, Erich, Über die Auslösung von Sekundärelektronen durch Elektronen von 1—30 Kilovolt 87, 509.

Bückert, Hanns, Diffusionskoeffizienten von Flammengasionen in Abhängigkeit von der Temperatur 85, 63.

Bühl, Alfons, Über den Gaseinfluß auf die elektrische Doppelschicht wäßriger Lösungen 87, 877.

C

Cohn, Henny, Einfluß positiver Ionen auf die Elektronen-Raumladung innerhalb eines Zweiplatten-Systems 87, 543.

D

Durau, Felix, Über Adsorption von Gasen an Natrumchlorid und wäßriger Natriumchloridlösung. (Habilitationsschrift) 87, 307.

Dussler, Ernst, Eine experimentelle Methode zur Bestimmung des ballistischen Entmagnetisierungsfaktors 86, 66.

E

Eckstein, L., Der Einfluß von Druck und Fremdgaszusatz auf die Absorption in angeregtem Neon 87, 1008.

Esp, E. und **L. Vegard**, Über die Kristallstruktur der Alaune. (Hierzu Tafel XXVI) 85, 1152.

F

Fagerberg, Sven, Die Kathodenphosphoreszenz von Erbium in Calciumoxyd. (Hierzu Tafel XIII) 86, 485.

Fischer-Treuenfeld, A. v., Über das Atomgewicht 85, 1113.

Frank, N. H., Die Fortpflanzung elektrischer Wellen in Kabeln mit zwei Isolationsschichten. (Hierzu Tafel XII) 86, 422.

Frerichs, Rudolf, Stoß zweiter Art, Anregung und Wiedervereinigung in der Glimmentladung. (Hierzu Tafel XII) 85, 362.

Frey, Bernhard, Beitrag zur Kenntnis des Funkenpotentials in Stickstoff 85, 381.

G

Gans, Richard, Zur Theorie der Brownschen Molekularbewegung 86, 628. — Die Diffusion nichtkugelförmiger Teilchen 87, 935.

Gerthsen, Chr., Über die von der Aufprallstelle von Wasserstoffkanalstrahlen auf Metalle ausgehenden Strahlungen 85, 881. — Einzelstreuung von H-Kernen in festen Körpern 86, 1025. — Die Zerstreuungsgesetze von Kanalstrahlen bei ihrem Durchgang durch feste Körper; eine Bemerkung zu der gleichnamigen Arbeit von **E. Homma** 87, 1000.

Gerhardt, U., Bemerkungen zur interferometrischen Messung im Ultramikroskop sichtbar gemachter Teilchen 87, 130.

Gibson, R. O. und **A. Michels**, Isothermenmessungen bei höheren Drucken 87, 850.

Glocker, R., E. Kaupp und **H. Widmann**, Über die Erregung von Fluoreszenzlicht durch Röntgenstrahlen verschiedener Wellenlänge 85, 313.

Glocker, R., und **H. Schreiber**, Quantitative Röntgenspektralanalyse mit Kalterregung des Spektrums 85, 1089.

Gratsiatos, Johann, Über das Verhalten der radiotelegraphischen Wellen in der Umgebung des Gegenpunktes der Antenne und über die Analogie zu den Poissonschen Beugungserscheinungen 86, 1041.

H

Haas, Hanns, Über die Polarisation der Eisen-$K\alpha$-Strahlung. (Hierzu Tafel XIII) 85, 470.

Herold, Fritz, Über die Geschwindigkeitsverteilung lichtelektrischer Elektronen 85, 587.

Hehlgans, F. W., Über Piezoquarzplatten als Sender und Empfänger hochfrequenter akustischer Schwingungen. (Hierzu Tf. XVIII) 86, 587.

Held, E. F. M. van der und **L. S. Ornstein**, Absolute Intensitätsmessungen an einer Natriumflamme und Verweilzeiten 85, 953.

Hellmann, H. und **H. Zahn**, Über Dielektrizitätskonstanten von Elektrolytlösungen 86, 687. — Nachtrag zu unserer Arbeit: Über Dielektrizitätskonstanten von Elektrolytlösungen 87, 716.

Herzberg, Gerhard, Über die Struktur der negativen Stickstoffbanden. (Hierzu Taf. VI u. VII) 86, 189.

Hiedemann, E., Über die Hochfrequenz-Glimmentladung in Wasserstoff. (Hierzu Taf. XVIII bis XX) 85, 649.

Hippel, Artur von, Ionisierung durch Elektronenstoß. (Hierzu Tafel XII und XIII) 87, 1035.

Hippel, Artur von u. **E. Blechschmidt**, Kathodenzerstäubungsprobleme. (IV. Mitteilung.) Der Einfluß von Material und Zustand der Kathode auf den Zerstäubungsprozeß 86, 1006.

Hogner, Einar, Über die Wirbeltheorie des Schraubenpropellers 87, 385.

Hollmann, H. E., Über den Mechanismus von Elektronenschwingungen. (Hierzu Tafel III—V) 86, 129. — Ein Röhrenoszillator für sehr kurze ungedämpfte Wellen. (Hierzu Tafel XXVI) 86, 1062.

Holtzmann, Otto, Untersuchungen über die Diffusion der Kathodenstrahlen von 100 Volt Geschwindigkeit in gasförmigen Medien 86, 214.

Holzlöhner, Günter u. **Ludwig Bergmann**, Über die Fortpflanzungsgeschwindigkeit elektrischer Wellen an dünnen Drähten von verschiedenem Leitvermögen 87, 653.

J

Jakob, Hans, Über das Intensitätsverhältnis der Hauptseriendubletts der Alkalimetalle. (Hierzu Tafel XIV und XV) 86, 449.

Johansson, C. H., **J. O. Linde** und **G. Borelius**, Die Gitterstrukturumwandlungen in metallischen Mischkristallen 86, 291.

Joos, Georg, Bemerkung zu meiner Arbeit über Farbe und Magnetismus von Ionen 85, 641.

K

Kämmerer, Kamillo, Die Darstellung thermoelektrischer Vorgänge im Temperatur-Entropie-Diagramm 87, 948.

Kallmeyer, F. W., Untersuchungen an Detektorkontakten 86, 547.

Kaupp, E., **H. Widmann** und **R. Glocker**, Über die Erregung von Fluoreszenzlicht durch Röntgenstrahlen verschiedener Wellenlänge 85, 813.

Kleiber, Joh., Vom Leuchten des Atoms 87, 461.

Kneser, H. O., Über die Natur des aktiven Stickstoffs. (Hierzu Tafel VII) 87, 717.

Koch-Holm, E., **F. Krüger** und **O. Reinkober**, Reststrahlen von Mischkristallen 85, 110.

Kohl, Karl, Über kurze ungedämpfte elektrische Wellen. (Hierzu Tafel I—IV) 85, 1.

Kollath, Rudolf, Über die senkrechte Ablenkung langsamer Elektronen an Gasmolekülen 87, 259.

Kretzschmann, Erich, Die Supraleitfähigkeit nach Schrödingers Wellengleichung und Fermis Statistik 86, 914.

Krüger, F., O. Reinkober und **E. Koch-Holm**, Reststrahlen von Mischkristallen 85, 110.

Kulenkampff, Helmuth, Untersuchungen der kontinuierlichen Röntgenstrahlung dünner Aluminiumfolien 87, 597.

Kunze, Paul, Absolute Intensität der Hg-Linie 2537 85, 1013.

Kupper, A., Zur Frage der Intensität von Spektrallinien 86, 511.

Kurtz, Heinrich, Die Absorption der Kohlenstoff-*K*-Strahlung in C, N und O 85, 529.

L

Ladenburg, R. und **R. Minkowsky**, Über die Messung der Lebensdauer angeregter Na-Atome aus der Helligkeit von Na-Flammen und über den Dissoziationsgrad von Natriumsalzen in der Flamme 87, 298.

Le Blanc M., K. Richter, u. **E. Schiebold**, Eine Prüfung der Tammannschen Theorie der Resistenzgrenzen am System Gold–Kupfer. Aufstellung neuer Gesichtspunkte 86, 929.

Lemke, Alice, Experimentelle Untersuchungen zur W. Ritzschen Theorie der Transversalschwingungen quadratischer Platten 86, 717.

Lenard, P., Über die Elektrizitätsleitung in Flammen 85, 730.

Linde, J. O., G. Borelius und **C. H. Johansson**, Die Gitterstrukturumwandlungen in metallischen Mischkristallen 86, 291.

M

Malyscheff, Boris, Bemerkung zu der Beziehung zwischen Farbe und Magnetismus der Ionen 85, 794.

Mattauch, J., Versuche über die Druckabhängigkeit der Photophorese 85, 967.

Meyer, Hans H., Über die Faserstruktur des Bromsilbers in den Schichten photographischer Trockenplatten. (Hierzu Tafel VIII bis X) 86, 325.

Michels, A., Mechanische Einflüsse auf die elektrische Leitfähigkeit von Metallen 85, 770.

Michels, A. und **R. O. Gibson**, Isothermenmessungen bei höheren Drucken 87, 850.

Mie, Gustav, Untersuchungen zum Problem der Quantenelektrik. (Erste Mitteilung) 85, 711.

Mierdel, G., Untersuchungen über den elektrodenlosen Ringstrom. (Hierzu Tafel XVI) 85, 612.

Minkowski, R. und **R. Ladenburg**. Über die Messung der Lebensdauer angeregter Na-Atome aus der Helligkeit von Na-Flammen und über den Dissoziationsgrad von Natriumsalzen in der Flamme 87, 298.

Moser, Helmut, Über Ausleuchtung und Tilgung der Phosphore durch Licht bei verschiedenem Gattungsatom 85, 687.

Muralt, Alexander v., Über die normale Stromdichte bei der Glimmentladung(HierzuTaf.XXV 85, 1117.

N

Niessen, K. F., Über die annähernden komplexen Lösungen der Schrödingerschen Differentialgleichung für den harmonischen Oszillator 85, 497.

O

Oberlies, Frieda, Bestimmung der Gitterkonstanten an der Mischkristallreihe KCl–KBr(Hierzu Tafel II und III) 87, 238.

Ornstein, L. S. und E. F. M. van der Held, Absolute Intensitätsmessungen an einer Natriumflamme und Verweilzeiten 85, 953.

Ostroumoff, Georg, Zur Frage über die Energieverteilung zwischen dem Sender und dem regenerativen Empfänger 85, 1103.

Ott, H., Die Kristallstruktur des Graphits. (Hierzu Tafel V u. VI) 85, 81.

Ott, Paul und Ernst Wagner, Versuch über die Polarisation spektralzerlegter Röntgenstrahlen 85, 425.

P

Panconcelli-Calzia, G., Strobokinematographien und Zeitlupenaufnahmen von membranösen Zungen- und Polsterpfeifen sowie von menschlichen Mundlippen 85, 483.

Peters, Gerhard, Zur Theorie der Temperatur und Dichteabhängigkeit des Brechungsexponenten 86, 494.

Pfaffenberger, Joachim, Über den Barkhauseneffekt (Hierzu Tafel VIII bis X) 87, 738.

Pollaczek, Felix, Gegenseitige Induktion zwischen Wechselstromfreileitungen von endlicher Länge 87, 965.

Pogány, Béla, Über die Wiederholung des Harresschen Versuches, II. Mitteilung. (Hierzu Tafel X) 85, 244.

Port, Johannes, Über die Abklingung der Balmerserie. (Hierzu Tafel IV) 87, 581.

Q

Quittner, Franz, Einwanderung von Ionen aus wäßriger Lösung Lösung in Glas 85, 745.

R

Ramelet, Edouard, Über die neue, rein elektronische Verstärkung verwendende Zählmethode für Korpuskularstrahlen. (Hierzu Tafel XXI—XXV) 86, 871.

Ramsauer, Carl u. Otto Beeck, Der Wirkungsquerschnitt von Gasmolekülen gegenüber Alkaliionen von 1—30 Volt Geschwindigkeit 87, 1.

Reger, M. und R. Seeliger, Über die Stromdichte des normalen Kathodenfalls II 86, 1089.

Reinkober, O., E. Koch-Holm und **F. Krüger,** Reststrahlen von Mischkristallen 85, 110.

Richartz, M. und **G. Szivessy,** Über die magnetische Doppelbrechung von Flüssigkeitsgemischen. (Hierzu Tafel XI) 86, 393.

Richter, K., M. Le Blanc und **E. Schiebold,** Eine Prüfung der Tammannschen Theorie der Resistenzgrenzen am System Gold–Kupfer. Aufstellung neuer Gesichtspunkte 86, 929

Rücker, K., Messung des kinetischen Wärmeeffektes in Luft, Wasserstoff und Argon 85, 831.

Rumpf, Erich, Bemerkungen über eine durch Röntgenstrahlen erregte ultraviolette Luminiszenz des Calciumoxyds und des Calciumsulfids 87, 590. — Über die Gitterkonstanten von Calciumoxyd und Calciumhydroxyd 87, 595.

Rupp, E., Zur Polarisation des Kanalstrahllichtes in schwachen elektrischen Feldern. I. Das Abklingleuchten von H_β in einem elektrischen Querfeld. (Hierzu Tafel XIV und XV) 85, 515. — Über die Winkelverteilung langsamer Elektronen beim Durchgang durch Metallhäute. (Hierzu Tafel XXII—XXIV) 85, 981. — Zur Polarisation des Kanalstrahllichtes in schwachen elektrischen Feldern. II. Das Abklingleuchten von H_β in verschiedenen Feldanordnungen 87, 285.

Rusch, Franz, Ein Apparat zur Bestimmung der Siedepunktserhöhung. (Hierzu Tafel XVII) 85, 647.

Rusch, Martin, Berichtigung und Zusatz zu meiner Arbeit: „Über Lichtbrechung an Gasen im Sichtbaren und Ultrarot (6,76 μ) und Bestimmung der Kalkspateigenschwingung bei 6,76 μ“ 85, 581.

S

Samuel, Margarete, Über magnetische Eigenschaften des Kobalts 86, 798.

Sauer, Hans, Die linienhafte Absorption der Chromalaunkristalle (Hierzu Tafel I) 87, 197.

Seeliger, R. und **M. Reger,** Über die Stromdichte des normalen Kathodenfalls II 86, 1089.

Selényi, P., Nachtrag zu meiner Arbeit: „Über die elektrolytische Zersetzung des Glases“) 85, 643.

Sexl, Theodor, Über einige Integrale der für die achsensymmetrischen Strömungen in Rohren charakteristischen Differentialgleichung 87, 570.

Smekal, Adolf, Über die Inversprozesse spontaner strahlungsloser Quantenvorgänge (strahlungslose Zweierstoßbindung) 87, 959.

Svenson, Erik, Beiträge zur molekular-statistischen Thermodynamik 87, 424.

Szivessy, G. und **M. Richartz,** Über die magnetische Doppelbrechung von Flüssigkeitsgemischen. (Hierzu Tafel XI) 86, 393.

Sch

Schaper, Ilsemarie, Beiträge zur Kenntnis der Sulfidphosphore 85, 913.

Schellenberg, Otmar, Die ultravioletten Banden der Erdalkalisulfidphosphore. (Hierzu Tafel VI) 87, 677.

Schein, Marcel, Über die Feinstruktur und den Zeemaneffekt der Quecksilberresonanzlinie 85, 257.

Schemel, J., Über Trägerrekombination in Gasen 85, 137.

Schiebold, E., M. Le Blanc und **K. Richter,** Eine Prüfung der Tammannschen Theorie der Resistenzgrenzen am System Gold-Kupfer. Aufstellung neuer Gesichtspunkte 86, 929.

Schilling, Heinrich, Über die kleinsten Elektrizitätsträger in Gasen 86, 447.

Schmerwitz G. und **A. Wehnelt,** Über die Zuverlässigkeit der Sondenmessungen im dunklen Kathodenraum der Glimmentladung 86, 864.

Schrammen, Annelise, Die Struktur der Grundlinie und einiger anderer Linien des Cadmiumspektrums. (Hierzu Tafel V) 87, 638.

Schreiber, H. und **R. Glocker,** Quantitative Röntgenspektralanalyse mit Kalterregung des Spektrums 85, 1089.

Schulz, Günther, Über die Prüfung optischer Systeme mit Rastern. (Hierzu Tafel VII bis IX) 85, 189.

Schulze, A. und **H. v. Steinwehr,** Neubestimmung der internationalen elektrischen Widerstandseinheit. (Hierzu Tafel XI) 87, 769.

St

Stadie, Frida, Probleme der Brownschen Molekularbewegung 86, 751.

Stark, J., Intensitätsverhältnis der Ortho- und Paraserien in Beziehung zur Atomstruktur des Heliums. (Hierzu Tafel XVI) 86, 530. — Ionisierung von Quecksilberatomen durch ihre Reaktion mit Heliumionen. (Hierzu Tafel XVII) 86, 541. — Folgerungen aus der atomistischen Konstitution der Lichtenergie 86, 1037. — Über den elementaren Vorgang der Emission und Absorption des Lichtes 87, [illegible]. — Weiterer optischer Beitrag zur Erforschung der Atomstruktur des Heliums 87, 927.

Steenbeck, Max, Absolute Intensitätsmessung von Röntgenstrahlen 87, 811.

Stehberger, K. H., Über Rückdiffusion und Sekundärstrahlung mittelschneller Kathodenstrahlen an Metallen 86, 825.

Steinwehr H. v. und **A. Schulze,** Neubestimmung der internationalen elektrischen Widerstandseinheit (Hierzu Tafel XI) 87, 769.

Strutt, M. J. O., Eigenschwingungen einer Saite mit sinusförmiger Massenverteilung 85, 129. — Skineffekt in zylindrischen Leitern 85, 781. — Magnetische Feldverdrängung und Eigenzeitkonstanten 85, 866. — Zur Wellenmechanik des Atomgitters 86, 319. — Schwingende Kontinua mit willkürlich verteilter, kleiner Dämpfung 87, 145. — Ein Lösungsverfahren für Potentialprobleme 87, 153.

T

Thoden van Velzen, Johanna C., Erweiterung der Schrödingerschen Theorie der Farbenmetrik 87, 31.

Toby, Hans, Über die Vorgänge am System Halbleiter-Leiter (unter bes. Berücksichtigung der Feuchtigkeitsverhältnisse) 86, 353.

Trautz, Max und Otto Trautz, Kritik der elektrischen Differentialmethode zur Messung von C_v an Gasen 86, 1.

Trautz, Otto und Max Trautz, Kritik der elektrischen Differentialmethode zur Messung von C_v an Gasen 86, 1.

Travniček, M., Nachtrag zur Arbeit: „Über das Spektrum der CaSrS-Samarium-Mischphosphore“ 85, 645.

V

Vegard, L. und R. Esp, Über die Kristallstruktur der Alaune. (Hierzu Tafel XXVI) 85, 1152.

Viohl, Reinhold, Messung der Wärmeentwicklung bei der Kondensation von Elektronen in Metallen 87, 176.

W

Wagner, Ernst, und Paul Ott, Versuche über die Polarisation spektralzerlegter Röntgenstrahlen 85, 425.

Wehnelt, A. und G. Schmerwitz, Über die Zuverlässigkeit der Sondenmessungen im dunklen Kathodenraum der Glimmentladung 86, 864.

Wenk, F. und A. Wigand, Der Gehalt der Luft an Radium-Emanation, nach Messungen bei Flugzeugaufstiegen. (Hierzu Tafel XIX und XX) 86, 657.

Werner, Wilhelm, Über den Durchschlag fester Isolatoren. (Hierzu Tafel I und II) 86, 95.

Weyrich, Rudolf, Zur Theorie der Ausbreitung elektromagnetischer Wellen längs der Erdoberfläche 85, 552.

Widmann, H., E. Kaupp und R. Glocker, Über die Erregung von Fluoreszenzlicht durch Röntgenstrahlen verschiedener Wellenlänge 85, 313.

Wien, Max, Über den Spannungseffekt der Leitfähigkeit von Elektrolyten in niedrigeren Feldern 85, 795.

Wigand, Albert, Messungen des luftelektrischen Potentialgefälles vom Luftschiff aus. (Hierzu Tafel XI) 85, 333.

Wigand, A. und F. Wenk, Der Gehalt der Luft an Radium-Emanation, nach Messungen bei Flugzeugaufstiegen. (Hierzu Tafel XIX und XX) 86, 657.

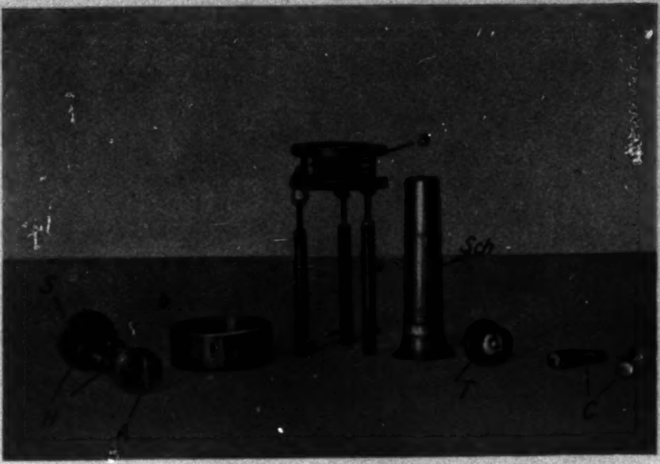
Wyneken, Ilse, Die Energieverteilung im kontinuierlichen Spektrum des Aluminium-Unterwasserfunkens 86, 1071.

Z

Zahn, H. und H. **Hellmann**, Über Dielektrizitätskonstanten von Elektrolytlösungen 86, 687.

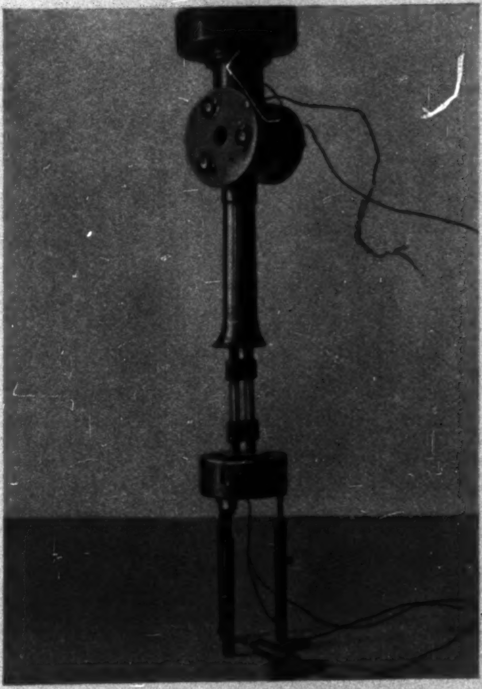
— Nachtrag zu unserer Arbeit: „Über Dielektrizitätskonstanten von Elektrolytlösungen 87, 716.

Zwiebler, Gerhard, Spektralphotometrische Untersuchungen über die Energie- und Helligkeitsverteilung in dem Querschnitt der positiven Säule in Neon und Helium 86, 241.



Atomstrahlofen

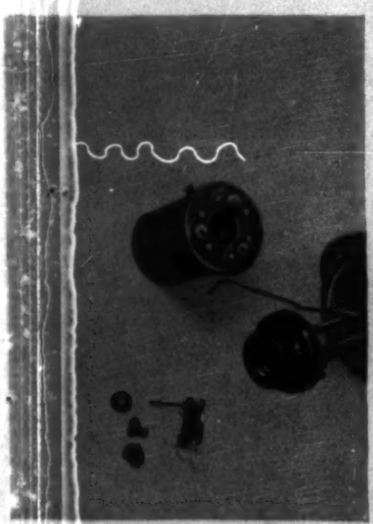
Fig. 18



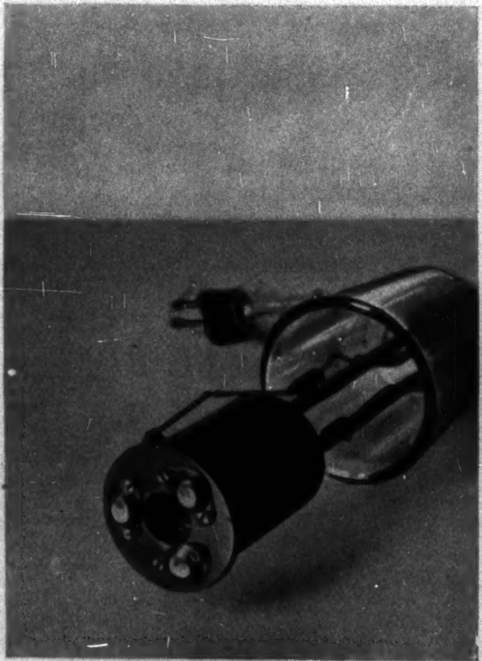
Atomstrahlofen mit Stoßraum

Fig. 17

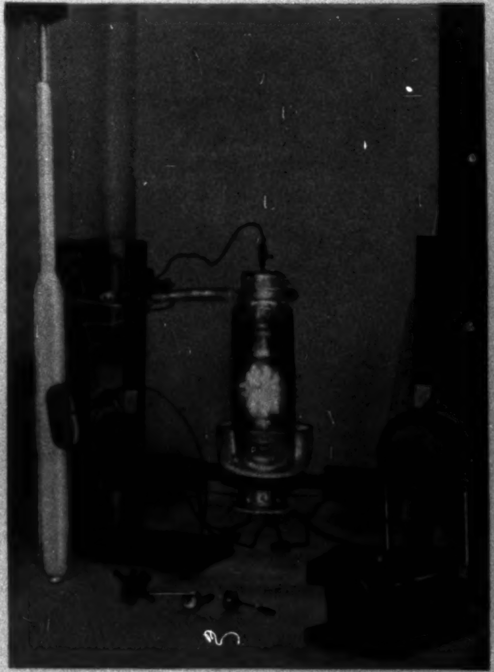
A. v. Hippel



Der Elektronenofen
(auseinandergenommen)
Fig. 19a



Der Elektronenofen
(zusammengesetzt)
Fig. 19b



Die Hochfrequenzmethode
Fig. 25

A. v. Hippel